

Université 20 Août 1955-Skikda  
Faculté des Sciences  
Département : Sciences de la matière  
Ref :



جامعة 20 أوت 1955 سكيكدة  
كلية العلوم  
قسم: علوم المادة  
المرجع:

Année : 2016

Thèse présentée en vue de l'obtention du diplôme de

## Doctorat en sciences

Présentée par :

**Tarfa Nassima**

Spécialité physique

# Propriétés électroniques et opto électriques des matériaux semi conducteurs organiques

Directeur de thèse: **BOUDJEMA BOUZID** Professeur Université de Skikda

Soutenue le : .....

### Devant le jury :

Président :	<b>A. OTMANI</b>	Professeur	Université de Skikda
Examineurs :	<b>M. MEZIRI</b>	Professeur	Université de Annaba
	<b>A. DJEKOUN</b>	Professeur	Université de Annaba
	<b>A. KABIR</b>	M.C.A	Université de Skikda

# Remerciements

*Louange à Allah pour m'avoir permis de mener à terme ce travail de thèse.*

*Je tiens tout d'abord à adresser mes profonds remerciements au Professeur Boudjema Bouzid pour m'avoir confié un sujet de recherche prestigieux et passionnant. Je tiens à lui témoigner toute ma gratitude pour son aide, Ses encouragements constants et son amical soutien m'ont grandement aidé à l'achèvement de ce travail. Merci pour votre vision globale et votre caractère humain. Vos formulations lyriques et votre esprit critique m'ont bien souvent impressionnée et demeureront pour moi une référence*

*Je suis fier d'avoir être l'une de ses thésards*

*Mes remerciements vont à Mr. Amara OTMANI professeur à l'université 20 Août 1955-Skikda pour l'honneur qu'il me fait en acceptant de présider le jury.*

*Que Mr. Abdelmalik DJEKOUN, Mr. Mahmoud MEZIRI professeurs à l'université Badji Mokhtar de Annaba trouvent ici, mes sincères remerciements pour m'avoir fait l'honneur de juger mon travail de thèse.*

*Je tiens également à adresser un remerciement spécial à Dr. Abdennour KABIR maître de conférences-A-à l'université 20 Août 1955-Skikda pour m'avoir fait l'honneur de juger mon travail de thèse.*

*Je souhaiterais adresser mes remerciements les plus sincères à mes camarades de L universite , à mes amies et à toutes les personnes qui, de près ou de loin, ont contribué à l'aboutissement de cette thèse. Je ne cite pas des noms de peur d'en oublier car ils sont nombreux.*

*Mes plus tendres remerciements seront pour mon époux Mohamed, qui m'a soutenu tout au long de ma thèse, surtout dans les moments difficiles , mes tendres bisous vont directement a mes enfants :Med amir, Meriem et Maher qui ont su en ces moments me remonter le moral.*

*Enfin, que les efforts et l'apport continue de mes parents durant toute ma vie soient couronner par ce travail et mes soeurs*

*À tous, merci !*

# DEDICACES

*A tous les miens*

# Résumé

Ces dernières années, les semi-conducteurs organiques surtout ceux constitués par de petites molécules tels que métallophthalocyanines ont fait l'objet de recherche par de nombreux laboratoires en collaboration avec des industriels dans le but de leur utilisation potentielle comme éléments actifs dans le développement de dispositifs organiques, tels que la diode électroluminescente organique , transistor organique en couche mince , redresseurs (Diodes de Schottky), les cellules photovoltaïques , commutateurs organiques... etc.

L'amélioration des performances des composants électroniques passe par l'amélioration de la structure électronique de l'interface organique-métal est la clé d'évaluation du transport de porteurs de charge, des phénomènes de piégeages, de la distribution énergétique de pièges locaux ...etc. Les paramètres électriques peuvent être obtenus par des mesures électriques en continu ou en alternatif.

A partir de ces mesures on obtient un ensemble d'informations importantes sur le processus de conduction et le mécanisme de transport de charge prédominante au sein du matériau. Différents procédés de conduction ont été proposés pour le transport de charge en fonction des types de contacts électriques et un certain nombre de paramètres sont évalués sur la base de la théorie de la charge d'espace à conduction limitée (SCLC) et d'autres paramètres comme les contributions en volume, les joints de grains , les effets des électrodes ...etc ;

Les (MePc's) constituent une catégorie de semi-conducteurs organiques hautement conjugués, chimiquement et thermiquement stable et peuvent être déposés en couches minces par simple évaporation sous vide sans dissociation. Selon la valeur de la température d'évaporation les molécules s'organisent souvent soit dans la phase  $\alpha$ , soit dans la phase  $\beta$

Comme les propriétés optoélectroniques dépendent énormément du degré d'organisation moléculaire alors le contrôle de la structure des films devienne très important dans la technologie des films minces.

# الخلاصة

في السنوات الأخيرة، وأشبه الموصلات العضوية وخاصة تلك التي أدلى بها جزيئات صغيرة مثل كانت موضوع دراسة من قبل العديد من المختبرات بالتعاون مع الصناعة بهدف احتمال ميتالوفطالوسيانين استخدامها كعناصر نشطة في تطوير الأجهزة العضوية، مثل ضوء الصمام الثنائي العضوي، والعضوي رقيقة الترانزستور الفيلم، وتصحيح (الثنائيات شوتكي)، والخلايا الكهروضوئية، ومفاتيح العضوية ... الخ

وتحسن أداء المكونات الإلكترونية يتطلب تحسين البنية الإلكترونية من واجهة العضوية والمعدنية هو مفتاح تقييم حاملات الشحنة النقل زخارف من الظواهر، وتوزيع الطاقة من الفخاخ المحلية. ... الخ. ويمكن الحصول على المعلومات الكهربائية عن طريق القياسات الكهربائية بشكل مستمر أو بالتناوب.

من هذه الإجراءات يتم الحصول على مجموعة من المعلومات الهامة حول عملية التوصيل وآلية النقل تحميل الغالب ضمن المواد. وقد اقترحت طرق التوصيل المختلفة ليتم تقييمها نقل المسؤول تبعا لأنواع من الاتصالات الكهربائية وعدد من المعلومات على أساس نظرية محدود التوصيل تهمة الفضاء (مؤتمر القيادة المسيحية الجنوبية) وغيرها من المعالم كما المساهمات في حجم، حدود الحبوب، وأثار من الأقطاب الكهربائية الخ ...؛ و(لجنة حماية البيئة البحرية ل) هي فئة أشباه الموصلات العضوية مترافق للغاية، كيميائيا وحراريا مستقرة ويمكن أن تودع في طبقات رقيقة عن طريق التبخر في ظل فراغ دون التفكك. اعتمادا على قيمة جزيئات درجة حرارة التبخر في كثير من الأحيان يتم تنظيم إما في مرحلة ألفا أو في  $\beta$  المرحلة كما تعتمد الخصائص الضوئية بقوة على درجة من التنظيم الجزيئية في حين تسيطر على هيكل من الأفلام يصبح مهمة جدا في مجال التكنولوجيا رقيقة

# Abstract

In recent years, organic semiconductors especially those made by small molecules such as metallophthalocyanines were the object of research by many laboratories in collaboration with industry with the aim of their potential use as active elements in the development of devices organic, such as organic light emitting diode, organic thin film transistor, rectifying (Schottky diodes), photovoltaics, organic switches ... etc.

The improved performance of electronic components requires the improvement of the electronic structure of organic-metal interface is the evaluation key transport charge carriers trappings of phenomena, energy distribution of local traps. ..etc. The electrical parameters can be obtained by electrical measurements continuously or alternating. From these measures is obtained a set of important information about the process of conduction and the transport mechanism predominantly load within the material. Different conduction methods have been proposed for the charge transport depending on the types of electrical contacts and a number of parameters are evaluated on the basis of the theory of limited space charge conduction (SCLC) and other parameters as contributions in volume, grain boundaries, the effects of electrodes etc ...;

The (MePc's) are an organic semiconductor category highly conjugated, chemically and thermally stable and can be deposited in thin layers by evaporation under vacuum without dissociation. Depending on the value of the evaporation temperature molecules are often organized either in the  $\alpha$  phase or in phase  $\beta$

As the optoelectronic properties depend strongly on the degree of molecular organization while controlling the structure of the films becomes very important in thin film technology.

# LISTE DES ABREVIATIONS

**HOMO:** Highest Occupied Molecular Orbital

**LUMO:** lowest unoccupied molecular orbital

**VDW :** forces de Van der Waal's

**OA:** orbitales atomiques

**OM :** orbitale moléculaire

**S/C:** semi-conducteurs

**SCO:** semi-conducteurs organiques

**SCI:** semi-conducteurs inorganiques

**X :** affinité électronique

**IP:** potentiel d'ionisation

$\epsilon_s$ : permittivité statique relative du solide

$\epsilon_l$  : permittivité statique relative du liquide

$A_g$  : l'affinité électronique en phase gazeuse

$I_g$  : l'énergie d'ionisation en phase gazeuse

$A_c$ : l'affinité électronique de la molécule

$A_g$  : l'affinité électronique en phase gazeuse

$I_c$ : l'énergie d'ionisation de la molécule

$P^+$  : l'énergie de polarisation de l'ion

**[A]:** concentration en unité moléculaire neutre dans le solide

$\theta$  : paramètre de piégeage.

$P_f(x)$  : La densité des porteurs de charges libres.

$P_{tot}(x)$  : La densité totale des porteurs de charges

$N_t$  : la concentration totale des pièges

**N:** représente la concentration des molécules du cristal participant à la conduction

$E_A$ : l'énergie d'activation

$V_d$ : la vitesse de déplacement du porteur

$\sigma$ : La conductivité

$q$ : charge élémentaire

$\Phi_b$ : hauteur de la barrière de Schottky

$A^*$ : la constante effective de Richardson.

$\Phi_m$ : travail de sortie du métal

$\beta_s$ : est la constante de Schottky

$\Delta\Phi$ : est la hauteur de la barrière

$J_0$ : est la densité de courant

$R_{ij}$ : la distance entre deux états localisés

$\Phi_{sc}$ : une barrière de potentiel s'établie entre le métal et le semiconducteur

$V_t$ : La tension de transition

$E_i$ : représente les énergies d'activations nécessaires

$E_{Fm}$ : Energie du niveau de Fermi.

$IC$ : L'énergie d'ionisation d'une molécule appartenant au réseau cristallin.

$AC$ : L'affinité électronique d'une molécule appartenant au réseau cristallin

$P_{\square}$ ,  $P$ : représentent respectivement l'énergie de polarisation par les molécules neutres voisins du cation et de l'anion formés par transfert de charge

$E_g$ : peut être interprété par le gap intrinsèque du semiconducteur c'est-à-dire comme la différence entre le niveau HOMO et LUMO

$E_{1/2}^{red}$ ,  $E_{1/2}^{ox}$ : Energie de réduction et d'oxydation d'un molécule mesurée en solution

$\Theta$ : Le paramètre de piégeage.

$P_f(\mathbf{x})$ : La densité des porteurs de charge libre.

$P_{tot}(\mathbf{x})$ : La densité totale des porteurs de charge.

$q$ : la charge élémentaire

$E_{NV}$ : Energie du niveau vide

# Liste des figures

Liste des figures

N°	Figure	Page
<b>Figure (I-1)</b>	Etat quantique fondamental des électrons de valence de carbone et les trois types d'hybridations.	05
<b>Figure (I-2)</b>	orbitales hybrides sp	07
<b>Figure (I-3)</b>	Orbitales hybrides sp <sup>2</sup>	08
<b>Figure (I.4)</b>	Orbitales hybrides sp <sup>3</sup>	09
<b>Figure (I-5)</b>	Schéma énergétique cas de l'hybridation sp <sup>2</sup> .	10
<b>Figure (I-6)</b>	- <b>(a)</b> structure tétragonale de l'hybridation sp <sup>3</sup> - <b>(b)</b> l'état hybridé sp <sup>2</sup> du carbone	11
<b>Figure (I-7)</b>	Représentation du carbone hybride sp <sup>2</sup> et double liaison $\sigma$ et $\pi$	12
<b>Figure (I-8)</b>	Niveaux LUMO et HOMO dans :a) Etat fondamental, b) Trou, c) Electron et d) Exciton d'une molécule	13
<b>Figure( I-9)</b>	Structure énergétique d'un semi-conducteur avec $E_{vac}$ le niveau du vide, $\chi$ l'affinité électronique et IP le potentiel d'ionisation	14
<b>Figure (I-10)</b>	Diagramme d'énergie des états ionisés du cristal moléculaire	17
<b>Figure (1-11)</b>	schéma représente le transfert de charge d'une unité moléculaire à une autre unité voisine	19
<b>Figure (I-12)</b>	différent niveaux d'énergie dans le cristal	21
<b>Figure (I-13)</b>	Structure des bandes d'énergie	24
<b>Figure (I-14)</b>	trois cas distincts pour la conductivité extrinsèque	54
<b>Figure ( II-1)</b>	Représentation des effets : Emission thermoionique (E.T) ; Fowler-Nordheim (F-N) ; Tunneling (Tunnel) .	58
<b>Figure (II-2)</b>	Abaissement de la hauteur de la barrière par effet image	60
<b>Figure (II-3)</b>	Schematic energy band diagram of Poole-Frenkle emission	61

<b>Figure (II-4)</b>	<b>Caractéristiques Courant-tension du phénomène SCLC</b>	63
<b>Figure (III-1)</b>	Métallophthalocyanines de métal M	71
<b>Figure (III-2)</b>	Méthodes de synthèse des métallophthalocyanines	71
<b>Figure(III -3)</b>	Les trois formes de la métallophthalocyanines	72
<b>Figure (III-4)</b>	structure de : (a) phtalocyanine libre. (b)Metallophthalocyanine.	73
<b>Figure(III-5)</b>	les niveaux d'énergie pour les métallophthalocyanines utilisées	83
<b>Figure( IV-1)</b>	Représentation en double logarithmique de J(V,T)	86
<b>Figure( IV-3).</b>	Capacitance versus Frequency.	96
<b>Figure( IV-4)</b>	Variation of "s" Vs temperature	102
<b>Figure( IV-5)</b>	Variation de Ln (Gp) Vs ( $10^3/T$ ).	103
<b>Figure( IV-6)</b>	Variation of the conductance Vs frequency at different bias voltages values	107
<b>Figure (IV-7)</b>	Variation of the capacitance Vs frequency at different bias voltages values	107
<b>Figure(IV-8)</b>	Variation of the loss Factors Vs frequence at different bias voltages values Bulk, interface states and space charge region can be modelled using an RC network and may provide a response for variation a.c measurements	108

N°	Tableau	Page
<b>Tableau (I-1)</b>	Influence de dopage sur la conductivité de film de phtalocyanines	<b>29</b>
<b>Tableau(III-1)</b>	paramètre cristallin des deux formes ZnPc	<b>76</b>
<b>Tableau (III-2I)</b>	Energie oxydo-réduction pour la métallophthalocyanine	<b>77</b>
<b>Tableau (IV-1)</b>	valeurs de $\Delta E_{act}$ pour différentes valeurs de la fréquence	<b>98</b>
<b>Tableau(IV-2)</b>	parametre cristallion des deux formes ZnPc	<b>106</b>

# SOMMAIRE

Introduction générale.....	01
<b>CHAPITRE I : GENERALITE SUR LES SEMI-CONDUCTEURS ORGANIQUES</b>	
I-1-Introduction .....	03
I.2. Semi-conducteurs Organiques .....	03
I 3.Structure électronique des semi-conducteurs organiques.....	04
I.4/ hybridation s-p .....	05
I.4.1 Hybride sp.....	06
I.4.2 Hybride sp <sup>2</sup> .....	07
I.4.3 Hybride sp <sup>3</sup> .....	08
I.5/ Conséquence de l'hybridation sp <sup>2</sup> .....	11
I.6/ Structure énergétique de semi-conducteurs organiques .....	12
I.7/ Potentiel d'oxydo-réduction .....	16
1.7.1/ Processus de déroulement .....	17
1.7.1.1/ phase gazeuse : .....	17
1.7.1.2 / phase liquide (solution) .....	18
I.8/ Porteurs de charges intrinsèques .....	19
I.9/ Estimation de concentrations de porteurs .....	23
I .9.1/Mobilité des porteurs intrinsèque .....	24
I .10/ La conductivité extrinsèque – dopage .....	25
I .10.1/ Estimation des porteurs extrinsèques.....	26
I.11/Conclusion.....	29

## **CHAPITRE II : PHENOMENES DE CONDUCTION DANS LES MATERIAUX ORGANIQUES**

II.1 Phénomènes de conduction dans les matériaux organiques .....	35
II.2 Origine de l'abaissement de la barrière.....	39
II.2.1 Force image .....	39
II.2.2 Pillow effect .....	40
II.2.3 Liaisons chimiques ou physiques et échange de charge.....	41
II.2.4 Molécule dipolaire .....	41
II.2.5 Densité d'états induite à l'interface (IDIS) .....	41
II.3 Courant d'émission thermoïonique.....	41
II.4 Effet Schottky : .....	44
II.5 Effet tunnel .....	47
II.6 Effet Poole-Frenkel .....	49
II.7 Courant limité par charges d'espace (SCLC) .....	52
II.8 Bulk-limited transport.....	56
II.9 Analyse du cas où la mobilité est dépendante du champ électrique..	58
II.10 Hoppingbetweenlocalized states .....	61

## **CHAPITRE III: LES MÉTALLOPHTALOCYANINES**

IV-1/ Introduction.....	68
IV- 2. Structure.....	70
IV-2. Synthèse .....	71
IV-3. morphologie : .....	72
IV-4. Phtalocyanine de Zinc et de Nickel .....	76

IV-4-1. Synthèse .....	76
IV-5. Phtalocyanine de Zinc et de Nickel.....	76
IV-5-1. Synthèse .....	76
IV-5.2 Structure et morphologie.....	77
IV-5-3. Les propriétés électroniques .....	78
IV-6 Préparation des échantillons .....	80
IV-7 Applications des Metallophthalocyanines.....	80
IV-8 Diagramme énergétique .....	80

## CHAPITRE IV: RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

IV-1. Les résultats théoriques.....	83.
IV-2. Mesures en continue.....	84
IV-2.1 Structure Au/NiPc/Au.....	84
IV-2.2 Structure Au/NiPc/A <sup>ℓ</sup> :.....	84
A.1: Al / ZnPc / Au:.....	94
B: Caractéristiques en inverse de la densité de courant:.....	99
AC measurements:.....	100
DEPENDENCE TEMPERATURE:.....	101
DEPENDANCE DE LA TENSION CONTINUE SUPERPOSEE:.....	106
Structure Al-ZnPc-Au:.....	106

---

# Introduction générale

---

Les semi-conducteurs organiques sont devenus récemment très attractifs pour remplacer les semi-conducteurs inorganiques comme éléments actifs dans le développement de dispositifs organiques, tels que la diode électroluminescente organique [1], transistor organique en couche mince [2], redresseurs (Diodes de Schottky), les cellules photovoltaïques [3-4], commutateurs organiques... etc. La structure électronique de l'interface organique-métal est la clé d'évaluation des performances des composants électroniques par la compréhension de leurs propriétés électriques tels que le transport de porteurs de charge, les phénomènes de piégeage, la distribution énergétique de pièges locaux ... etc. Leurs propriétés électriques peuvent être obtenus par la mesure des deux courants : continu (DC) et alternatif (AC). A partir de ces mesures on obtient un ensemble d'informations importantes sur le processus de conduction et le mécanisme de transport de charge prédominante au sein d'une matière organique. Différents procédés de conduction ont été proposés pour le transport de charge en fonction des types de contacts électriques et un certain nombre de paramètres sont évalués sur la base de la théorie de la charge d'espace à conduction limitée (SCLC) et d'autres paramètres comme les contributions des matériaux en volume, les joints de grains les effets des électrodes et l'existence de la couche d'appauvrissement peuvent être étudiés par la technique de spectroscopie d'impédance ac [5].

Ces dernières années, les semi-conducteurs organiques surtout ceux constitués par de petites molécules tels que métallophthalocyanines ont attiré beaucoup d'attention en

raison de leur utilisation potentielle dans un large éventail d'applications technologiques (électronique organique). Eley et Vartanyan [6] ont été les premiers qui ont observé la semi-conductivité dans les phtalocyanines où les impuretés peuvent avoir un rôle important dans l'apparition de cette propriété. La (MePc) constitue une catégorie de semi-conducteurs organiques qui sont des systèmes hautement conjugués, chimiquement et thermiquement stable et peuvent être déposés en couches minces par simple évaporation sous vide sans dissociation [7]. Leur pureté peut être obtenue par une sublimation successive dans une atmosphère d'azote [8,9]. Les propriétés électroniques, électriques et structurelles sont fortement dépendantes de la nature du métal central, l'épaisseur du film, la température de dépôt, la température du substrat, la pression d'évaporation et la nature du contact métallique employé [10].

Les semi-conducteurs organiques font partie des classes des matériaux qui combinent les avantages des matériaux semiconducteurs avec les avantages chimique et mécanique des composées organiques telle que la plasticité. La possibilité de modifier la structure du matériau par simple synthèse chimique ouvre la voie d'adapter les propriétés électroniques, de le rendre soluble, ou de permettre à des films minces d'être mécaniquement robustes, légers et flexibles. Ces propriétés encouragent leurs applications dans différents domaines tels que les écrans flexibles, des panneaux d'éclairage, ou les cellules solaires. Au cours de ces dernières années, le nombre de groupes de recherche qui sont actives dans le domaine des semi-conducteurs organiques a fortement augmenté. Les semi-conducteurs organiques sont des matériaux constitués principalement par des atomes de carbone et d'hydrogène, avec quelques hétéroatomes tels que le soufre, l'oxygène et l'azote inclus et présentent

des propriétés électriques généralement associés à un matériau semi-conducteur. Cependant, il faut comprendre que la nature «semi-conducteur» diffère fortement de celle des matériaux inorganiques. Les semi-conducteurs inorganiques usuels tels que le silicium, le germanium et l'arsenic de gallium ont des bandes interdites faibles tels que 0,67 (Ge), 1.1 (Si), soit 1,4 eV (GaAs). Par excitation thermique des charges libres sont créées dans les bandes permises (bande de valence et bande de conduction), avec une concentration de porteurs de charge donnée par  $n_i = N_{\text{eff}} \exp(-E_G / 2kT)$ , où  $N_{\text{eff}}$  est la densité d'états effective dans la bande de valence ou dans la bande de conduction. En plus, la constante diélectrique est plus grande que ( $\epsilon_r = 11$ ) de sorte que les effets de Coulomb entre électrons et trous sont sans importance en raison de la dispersion diélectrique. En revanche, la conductivité dans les semi-conducteurs organiques est de nature extrinsèque par suite de dopage intentionnel ou non et de la dissociation photo générés de paires électron-trou qui sont liés mutuellement par attraction coulombienne. Ils présentent un gap optique dans la gamme de (2-3) eV (environ 600-400 nm), ce qui empêche la création d'une concentration élevée de porteurs de charges libres à l'ambiante ( $E_{\text{th}} = 0.026$  eV). En plus, la constante diélectrique est faible d'environ ( $\epsilon_r = 3,5$ ). Cela implique d'importantes interactions Coulombienne, de sorte que toute paire électron-trou créée par excitation optique (ou, hypothétiquement, thermique) est liée par une énergie de Coulomb d'environ 0,5-1,0 eV.

Les propriétés semi-conductrices des matériaux organiques sont associées à des niveaux d'énergies dominants des électrons  $\pi$ . Les interactions de Coulomb et d'échange ont été jugés essentiels pour une description appropriée de la structure électronique des matériaux organiques.

Un cristal inorganique est une répétition parfaite à grande distance d'atomes ou d'un groupement d'atomes formant l'unité structurale. Par contre le cristal organique est un assemblage de molécules. Les cristaux moléculaires sont formés en particulier à partir de petites molécules aromatiques planes telle que les polyacènes (tétracène, antracène, naphthalène...etc). Ces molécules ont des orbitales extérieures pleines et sont électriquement neutres. On a vu dans le cours de physique de solide qu'un cristal de silicium par exemple est le résultat d'un assemblage de N atomes de silicium liés par des liaisons covalentes formées uniquement entre les orbitales partiellement remplies d'atomes, ces types de liaisons fortes ne se retrouvent pas dans un cristal moléculaire lequel est formé par des forces d'attractions entre les molécules neutres et non polaires d'intensités relativement faibles, appelées interactions de Van der Waals. Le concept de l'interaction de Van der Waals entre deux molécules est basé sur le fait que les molécules n'ont aucun moment dipolaire statique, mais qu'ils ont une distribution de charge qui ne soit pas entièrement rigide. Une variation temporelle de la répartition de charge dans une molécule implique une fluctuation temporaire du dipôle associé. Cela va induire une fluctuation du dipôle correspondant dans la deuxième molécule. L'interaction électrostatique entre la fluctuation de dipôles corrélés dans les deux molécules résulte dans la force d'attraction de van-der-Waals. Cette force dépend fortement de la distance  $r$  entre les molécules, et de la capacité d'induire des moments dipolaires dans une distribution de charge, à savoir la polarisabilité  $\alpha$  de la molécule. Sur le plan qualitatif, l'énergie potentielle associée à une interaction de Van der Waals est donné par :  $V_{\text{vdW}} \propto (\alpha^2 / r^6)$  [11]. L'application des matériaux organiques dans les composants optoélectroniques nécessite que ces derniers aient une grande pureté

chimique afin d'éviter les défauts qui affectent les performances du dispositif et un grand recouvrement entre les orbitales  $\pi$ .

La polarisation électrique  $P$  d'une molécule est induite par le champ électrique dans les matériaux non polaires, mais elle est permanente dans les molécules polaires. Il existe plusieurs mécanismes microscopiques de polarisation dans des matériaux diélectriques qui dépendent de la fréquence du champ électrique [12].

\*/ Le premier mécanisme de polarisation est la polarisation électronique  $P_e$ , qui décrit le déplacement du nuage électrons liés par rapport au noyau sous un champ électrique appliqué. La polarisation électronique est présente dans tous les atomes et existe jusqu'à une fréquence d'ordre de  $10^{15}$  Hz.

\*/ Le deuxième type de polarisation représente la polarisation ionique  $P_i$  laquelle est liée à l'étirement ou à la compression d'une liaison par le champ électrique en modifiant le moment dipolaire de la molécule. Il peut être fonctionnelle jusqu'à des fréquences infrarouges ( $\sim 10^{13}$  Hz). La polarisation ionique se manifeste dans des matériaux constitués de différents types d'ions en raison du partage des électrons de valence.

Puisque les deux temps de réponse des deux polarisations sont très courts, on peut les considérer ensemble.

\*/ Le troisième type est une polarisation d'orientation  $P_o$  que l'on trouve dans les matériaux dipolaires qui présentent une structure asymétrique, où les dipôles permanents orientés de façon aléatoire se produisent en l'absence d'un champ. Lorsqu'un champ externe est présent, ils s'alignent avec le champ. Ce type de polarisation existe dans les gaz, des liquides et les matériaux polymères. Lorsque la température augmente, l'énergie thermique des molécules augmente, ce qui réduit

l'importance des forces moléculaires internes [13] et qui rend plus facile d'aligner les dipôles avec le champ électrique. Il est généralement actif à des fréquences micro-ondes (108 Hz) et de sa dépendance à l'égard de la température suit l'équation de Debye [35,36] comme un moment dipolaire induit [14] :

$$P = (N2\mu_0^2 / 3kT)$$

avec k est la constante de Boltzmann; T est la température absolue en Kelvin,  $\mu_0$  est le moment dipolaire permanent, N est le nombre de molécules per  $m^3$  et E est le champ électrique appliqué.

Généralement, la polarisation d'orientation est beaucoup plus grande que la polarisation électronique ou ionique, et elle peut être facilement discernée par la dépendance de température de la constante diélectrique

\*/ Le quatrième type de polarisation est la polarisation interfaciale où la charge d'espace résulte de l'accumulation de charge locale. Il se produit souvent aux limites et à l'interphase des surfaces. Elle contribue généralement à la polarisation jusqu'à une fréquence d'ordre de  $10^4$  Hz. Un certain nombre de matériaux diélectriques ont des constantes diélectriques très élevées à des fréquences plus faibles en raison de la polarisation interfaciale [15] :

\*/ Un autre mécanisme de polarisation a été suggéré par Pohl et Hartman et al. [16] et est appelé polarisation  $P_h$  hyper-électronique, il a été détecté dans des molécules polymères longues qui présentent une région étendue de délocalisation électronique orbitale ; en raison de l'interaction entre des paires d'excitons et il est actif jusqu'à des fréquences allant à  $10^6$  Hz [ 17].

La polarisation totale peut être approchée par :

$$P = P_e + P_i + P_o + P_{sc} + P_h$$

Cette équation ne tient pas compte des interactions entre les mécanismes de polarisations différentes, qui seront généralement d'un effet d'ordre supérieur.

Les phénomènes d'interface métal / semi-conducteur organique affectent directement le fonctionnement des dispositifs électroniques [18]. Certains auteurs ont étudié les courants ohmiques et ceux limités par charge d'espace (SCLC) dans la phase cristalline  $\beta$ -ZnPc en fonction de la température et ont déduit la profondeur et la concentration des niveaux de piègeages localisés [19]. D'autres ont étudié l'effet de dopage par l'oxygène des couches minces ZnPc et ont suggéré que les molécules d'oxygène diffusent dans le bulk du matériau et agissent comme impuretés accepteurs [20]. Boudjema et al. [21] ont analysé les propriétés électriques de ZnPc et NiPc, tout en utilisant des électrodes rectifiantes (Al and In), par un modèle de circuit équivalent, qui divise la structure en trois régions : la surface, la zone de charge d'espace et le bulk. Gao et Kahn [22] ont étudié l'injection de courant dans les dispositifs Au / ZnPc / Au et ils ont constaté que le courant augmente avec le niveau de dopage. Les courbes de conductivité obtenues en basses fréquences peuvent révéler les propriétés des niveaux profonds d'impuretés [[23].

La structure de base des métallophthalocyanines est formée par quatre unités isoindole donnant à la molécule une structure plane d'un système conjugué d'électrons  $\pi$ . Les métallophthalocyanines peuvent être élaborées dans de nombreuses formes polymorphes différentes en rapport avec des structures cristallines différentes. Le changement de phase cristalline a un impact direct sur les changements de conductivité le long des

molécules d'empilement, qui influent sur les propriétés optiques et électriques des couches minces MePc [24].

L'injection de charges à l'interface métal/SC organique est crucial pour la performance des composants optoélectroniques dans l'élément actif est le matériau organique. La présence de niveaux profonds de piégeage peut être critique pour les performances des composants électroniques par qu'ils réduisent la mobilité des porteurs de charges, affectent la tension d'entraînement, conduisent à une perturbation de la distribution du champ interne et réduisent la stabilité de l'opération comme par exemple l'efficacité de l'électroluminescence. L'influence de l'oxygène relaté à ces défauts sur le transport de charge est décisive à long terme sur la stabilité du composant. Cependant la technique de spectroscopie d'impédance ou d'admittance reste un outil d'analyse puissant dans l'investigation du transport de porteur de charge dans les matériaux à résistance élevée [25].

La présence de niveaux profonds peut être critique pour les performances de ces composants du faite qu'ils réduisent la mobilité du porteur de charge. L'influence des états de défauts liés à l'oxygène sur le transport de charges, concernant la durée de vie des composants, pourrait être décisive pour la stabilité à long terme du composant. Dans les mesures d'admittance, la relaxation de la charge entraînée est marquée par une faible modulation harmonique du signal. La différence entre l'amplitude et la phase du courant ac est portée en fonction de la fréquence  $\omega$  et de l'admittance  $Y$  est donnée par la relation :

$$Y(\omega) = (i_{ac}(\omega) / v_{ac}(\omega)) = G(\omega) + i\omega C(\omega)$$

Par une superposition de tension continue en direct au signal alternatif, les porteurs

libres peuvent être injectés dans l'échantillon de la structure. Dans le cas d'injection, la fréquence, qui dépende de  $Y$ , est déterminée par le temps de transit ( $t_r$ ) des effets de porteurs injectés. Dans le cas d'échantillon avec des pièges libres (ou sans piégeage), la capacité marque un changement de variation autour de la fréquence de coupure ( $\omega_{tr}$ ). La capacité  $C$  tend à des fréquences supérieures vers la capacité diélectrique ou géométrique de l'échantillon  $C_g$ . Cependant, ce comportement idéal n'est pas observé si les pièges sont présents dans l'échantillon et la courbe de capacité est affectée en basses fréquences par la contribution des pièges.

Dans les mesures de structure Al/MePc/Al, le circuit RC en parallèle a été évoqué en fonction de la fréquence et de la température. Les défauts activés électriquement contribuent aux spectres de conductance et de capacitance en faibles fréquences pour lesquels les pièges peuvent répondre.

La capacitance expérimentale mesurée en basse fréquence peut être obtenue à partir des mesures  $C(\omega, V)$  et est approximativement égale à la somme de la capacitance dans la zone de déplétion ( $C_{sc}$ ) et celle de l'interface ( $C_{ss}$ ) [ 26] . Donc la capacitance du dispositif dépend de la fréquence, comme quoi elle suit la relation :

$$C = C_{sc} + C_{ss} \quad (\text{at low frequency})$$

$$C \approx C_{sc} \quad (\text{at high frequency})$$

D'après Nicollian and Goetzberger [27], la capacitance est connectée avec les états d'interfaces, qui peuvent être décrite par :

$$C_{ss} = AqN_{ss} (\arctan(\omega\tau) / \omega\tau)$$

Et la constant de temps  $\tau$  peut être écrite comme:

$$\tau = (1/ v_{th} \sigma N_A) \exp(qV_d / kT)$$

Dans les équations ci-dessus  $\sigma$  est la section efficace des états de surface,  $v_{th}$  est la vitesse thermique du porteur et  $N_A$  est la concentration du dopage. La densité de l'état d'interface pour des faibles valeurs de  $\omega\tau$  est égale à :

$$N_{ss} = (C_{ss} / qA)$$

Avec  $A$  est la surface effective du contact. La capacitance de l'état d'interface  $C_{ss}$  est déterminée par l'intersection de l'axe vertical  $C_{ss}(\omega)$  plots.

La capacitance de la structure MPc/métal augmente avec la diminution de la fréquence et tend vers une valeur constante. Aux basses fréquences, la capacitance est le résultat des états d'interface suivant le signal alternatif ac. Cependant en hautes fréquences les états d'interfaces en équilibre avec le semiconducteur ne contribue pas à la capacitance jusqu'à ce que la charge aux états d'interfaces ne peut suivre le signal alternatif appliqué ac [28]. Ceci conduit à la contribution des états de surfaces pour une capacitance totale négligeable. De tel comportement de la capacitance et de la conductance en polarisation directe est attribué à une distribution particulière des états  $N_{ss}$ , de la couche interfaciale et de l'effet de la résistance  $R_s$  [29].

Durant ces 3 dernières décennies, on s'est intéressé davantage à l'étude des matériaux organiques semiconducteurs en couches minces. Cet intéressement est due à l'importance de ces matériaux d'être utilisées comme prototype de semiconducteur organique dans les composants actifs en électronique et leur éventuel utilisation dans les applications technologiques dans les capteurs de gaz, les cellules solaires et en optoélectronique...etc. Parmi ces matériaux organiques, les métallophthalocyanines MePc considérés avoir une conduction de type p caractérisés par une faible mobilité et une faible concentration de porteurs de charges libres tels que : MePc avec Me=Pb, Fe,

Vo, Mg, Ni, Zn...etc ont fait l'objet du type de matériaux qui ont attiré beaucoup de chercheurs en vu de leurs applications technologiques à cause de leur stabilité thermique. Ils sont utilisés dans de multiples domaines tels que: capteur de gaz [30] Diodes de Schottky [31] cellules photovoltaïques [32], en optique de reproduction [33] thérapie photo dynamique [34]... etc.

La structure cristalline des composés de phthalocyanine est hautement stable et se cristallise en plusieurs polymorphes cristallines incluant les structures  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\delta$ . On a pu synthétiser jusqu'à présent plus de 70 complexes phthalocyanine différents par simple remplacement de l'atome métallique central [35].

La principale différence entre la forme  $\alpha$  et la forme  $\beta$  est l'angle de la molécule à l'intérieure des colonnes et l'arrangement des colonnes dans le réseau cristallin. Ces deux formes sont arrangées dans une configuration herringbone dont l'angle dans la structure  $\alpha$  est compris entre 25–35° et celui de la forme  $\beta$  est compris entre 40–49° [36]. Ce changement d'angle a un impact direct sur les propriétés électriques et optiques des couches minces de MePc [37].

## REFERENCES :

- [1] S.T. Lee, Y.M. Wang, X.Y. Hou, C.W. Tang, *Applied Physics Letters* 74 (1999) 670.
- [2] R.B. Chaabane, G. Guillaud, M. Gamoudi, *Thin Solid Films* 269 (1997) 145.
- [3] Mahapatro AK, Ghosh S. *IEEE Trans Electron Dev*; 48(9) (2001) 1911. And A. Fujii, Y. Ohmori, K. Yoshino, *IEEE Trans. Electron Devices* 44 (1997) 1204.
- [4] R. Prabakaran, E. Fortunato, R. Martins, I. Ferreira, *J.of Non-Cryst Solids* 354(2008) 2892.
- [5] Khalil J. Hamam,, Mohammad M. Al-Amar, Gellert Mezei, Ramakrishna Guda, Clement Burns ,*Journal of Molecular Liquids* 199 (2014) 324–329
- [6] D.D. Eley, *Nature* 162 (1948) 819.
- [7]. Gomez, A. R.; Hernandez, C. M. S.; Levin, I. F.; Alatore, J. A.; Huitronand, J. C. A.; Vergara, M. S. *Mater.*, 7,(2014) 6585.
- [8] T.G.Abdel-Malik, Ph D, Thesis, University of York, 1978.
- [9] G.A.Cox and T.G.Abdel-Malik *Journal physic*, 10C (1973) 63.
- [10].M.Knupfer, H.Peisert, *Phys.Stat.Sol.(a)* **201**, (2004) 1055 .
- [11] Schwoerer, M. and Wolf, H.C. (2007) *Organic Molecular Solids*, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, (2007).
- [12] R. P. Feynman, R. B. Leighton, and M. Sands, Addison Wesley, Reading, PA, Chap. 11(1966).
- [13] K. C. Kao, Academic Press, London, UK (2004).
- [14] G. G. Raju, M. Dekker Inc., NY (2003).
- [15] K. Maex, M.R. Baklanov, D. Shamiryan, F. Iacopi, S.H. Brongersma, Z.S. Yanovitskaya, *J. Appl. Phys.* 93 (2003).
- [16] R.D. Hartman, H.A. Pohl, *J. Polym. Sci. A 1-Polym. Chem.* 6 (1968) 1135.
- [17] M. Guo, X. Yan, Y. Kwon, T. Hayakawa, M. Kakimoto, T. Goodson, *J. Am. Chem. Soc.* 128 (2006) 14820.].
- [18] Masaki Tsuchida, Wataru Tsujita, Yutaka Majima, Mitsumasa Iwamoto. *Jpn J Appl Phys*; 40: (2001)1315.
- [19] Abdel-Malik TG, Abdeen AM, El-Labary HM, Aly AA. *Phys Status Solidi (a)*;72 (1982)99.
- [20] Twaroski A. *J Chem Phys*;77 (1982) 5840.
- [21] Boudjema B, Guillaud G, Gamoudi M, Maitrot M, Andre JJ, Martin M, et al. *J Appl Phys*; 56 (1984) 2323.
- [22] Gao W, Kahn A. *Org Electron*;3 (2002) 53
- [23] Sze SM. *Physics of semiconductor devices*. 2<sup>nd</sup> Ed. New York: John Wiley; 1981, p. 287.
- [24] L.Gaffo, M.R. Cordeiro, A.R. Freitas, W.C. Moreira, E.M. Giroto, V. r Zucolotto, *Journal of Materials Science* 45 (2010) 1366.
- [25] K. Kassing, , *Physica Status Solidi A* 28 (1975) 107.
- [26] S. Pandey, S. Kal, , *Solid State Electronics* 42 (1998) 943.

- [27] E.H. Nicollian, A. Goetzberger, Bell System Technical 46 (1962) 1055.
- [28] S. Demirezen, Z. Sonmez, U. Aydemir, S. Altindal, Current Applied Physics 12 (2012) 266.
- [29] R. S, ahingoz, H. Kanbur, M. Voigt, C. Soykan, Synthetic Metals 158 (2008) 727.
- [30] Altindal A, O" zt}urk ZZ, Dabak S, Bekarog"lu O" . Sens Actuators B;77(2001) 389.
- [31] Remaki B, Guillaud G, Mayes D. Opt Mater; 9 (1998) 240.
- [32] Riad S. Thin Solid Films; 370, (2000) 253.
- [33] Gu D, Chen Q, Shu J, Tang X, Gan F, Shen S, et al. Thin Solid Films; 257, (1995) 88.
- [34] Cubeddu R, Canti G, D'Andrea C, Pifferi A, Taroni P, Torricelli A,et al; J Photochem Photobiol B: Biol; 60 (2001) 73.
- [35] C.J. Bowler, R.D. Gould, J. Vacuum Sci. Technol. A 5, (1987) 114.
- [36] M. Szybowicz, W. Bała, S. Dumecke, K. Fabisiak, K. Paprocki, M. Drozdowski, Thin Solid Films; 520, (2011) 626.
- [37] L. Gaffo, M.R. Cordeiro, A.R. Freitas, W.C. Moreira, E.M. Giroto, V. r Zucolotto,, Journal of Materials Science; 45, (2010) 1366.

---

# Chapitre I

---

# **Généralité sur Les semi conducteurs organiques**

**I-1 Introduction :**

Pendant très longtemps les scientifiques croyaient que vis-à-vis de la conduction électrique, les matériaux se subdivisaient en deux classes conductrices et diélectriques. Cependant, vers 1830 on a découvert des matériaux dont les propriétés ne permettaient de les classer dans aucune de ces catégories. A l'état pur, ces matériaux étaient à la fois de mauvais conducteurs et de mauvais isolants cependant leurs propriétés électriques, notamment la résistivité, variaient très sensiblement sous influence des facteurs extérieurs de l'environnement (température, pression...), de la présence des impuretés et de la lumière ...etc. En occupant une place intermédiaire entre les conducteurs et les isolants, ces matériaux ont été appelés les semi-conducteurs.

Pour comprendre la nature et les propriétés des semi-conducteurs, il conviendrait de présenter de revoir les cours de la physique quantique et de la physique des solides. Ici nous nous limitons par introduire, d'une manière très sommaire et simplifiée, quelques parties clés de cours afin de comprendre les phénomènes essentiels définissant le matériau semi-conducteur [1]. Le comportement électrique des semi-conducteurs est généralement modélisé à l'aide de la théorie des bandes d'énergie. Selon celle-ci, un matériau semi-conducteur possède une bande interdite suffisamment petite pour que des électrons de la bande de valence puissent facilement rejoindre la bande de conduction. Si un potentiel électrique est appliqué à ses bornes, un faible courant électrique apparaît, provoqué à la fois par le déplacement des électrons et par celui des trous qu'ils laissent dans la bande de valence [2].

**I.2 Semi-conducteurs Organiques :**

Aujourd'hui on peut répartir les semi-conducteurs organiques en deux classes :  
les petites molécules et les polymers.

Les petites molécules sont constituées de cycles aromatiques tels que le benzène présentant une alternance simple et double liaisons qui est à l'origine des caractères semi-conducteurs [3]. Tandis que les polymères sont constitués quant à eux de longues chaînes d'atomes de carbone où les liaisons  $\pi$  sont délocalisées le long de la chaîne et forment un système électronique à une dimension. La différence entre les deux réside dans la valeur de la masse moléculaire. Pour les petites molécules la masse molaire est inférieure à 1000g/mol par contre elle est beaucoup plus grande pour les polymères. Leurs fonctionnements sont identiques mais les méthodes de synthèse sont différentes [4].

Ainsi on peut réaliser avec des procédés d'évaporation sous vide des couches minces avec les petites molécules.

Le contrôle des conditions de dépôt, telles que la température du substrat et la vitesse d'évaporation, permet d'obtenir des films minces relativement ordonnés facilitant le transfert inter-moléculaire des charges [5]. Les semi-conducteurs organiques sont principalement constitués d'atomes de carbone, d'azote et d'hydrogène. La présence d'une alternance de simples et de doubles liaisons est à l'origine du caractère semi-conducteur.

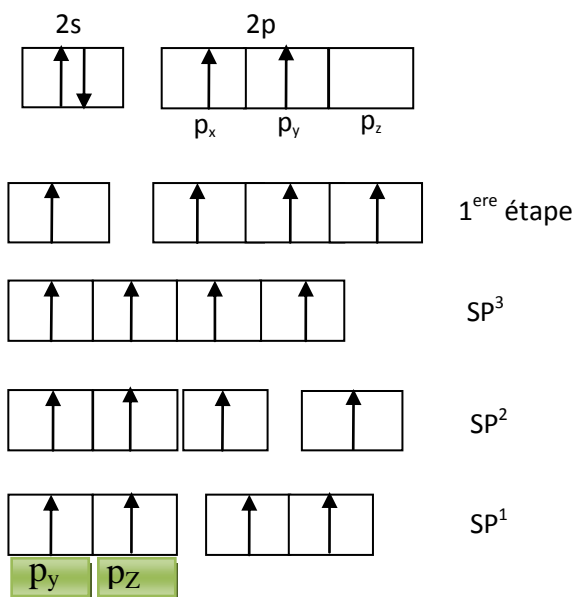
### **I.3 Structure électronique des semi-conducteurs organiques:**

Les propriétés semi-conductrices de certaines molécules proviennent de la présence d'alternance simples et doubles liaisons carbone-carbone. La mobilité des porteurs de charges provient des orbitales moléculaires issues de l'hybridation ( $sp^2$ ) des orbitales atomiques des atomes de carbone [6].

De ce fait, il est nécessaire de comprendre la structure électronique de l'atome de carbone et en particulier celle des électrons de la dernière couche (électrons de valence). Le carbone est un élément de la colonne IV du tableau des éléments périodique [7], ayant 4 électrons de

valence. Ces électrons occupent les états quantiques  $2s^2 2p^2$  avec 2 électrons non appariés (célibataires) dans les deux orbitales atomiques  $2p^2$ , la troisième orbitale  $2p$  non occupée, est très instable figure( I -1).

La structure électronique du carbone avec les deux électrons de valence célibataires est capable de faire deux liaisons chimiques seulement, mais l'expérience montre que les atomes de carbone sont capables de faire quatre liaisons [8]. Pour expliquer de tel comportement des hybridations sont utilisées qui suppose qu'un électron s'est promu au dernier état vide p. On peut répartir ces électrons en trois hybridations possibles pour le carbone à savoir :  $sp^3$ ,  $sp^2$ ,  $sp^1$  repérés par les nombres d'orbitales impliqués dans l'hybridation. Les figures suivantes montrent les trois types d'hybridations :



**Figure (I-1):** Etat quantique fondamental des électrons de valence de carbone et les trois types d'hybridations

## I.4 hybridation s-p

Lorsque nous avons un crystal infini ou simplement un agrégat dans lequel les atomes sont arrangés de telle manière qu'ils forment une maille presque parfaite (par exemple ,un fullerène ou un nanotube de taille finie) [9], il est utile d'introduire de nouvelles combinaisons linéaires d'orbitales atomiques localisées sur un même atome et d'utiliser ces orbitales hybrides comme des nouvelles fonctions de base. Si on prend une orbitale s et trois p, on pourra former quatre orbitales hybrides.

L'avantage ici est que ces orbitales permettent une meilleure description de la structure de bande et la stabilité d'une structure cristalline particulière que de travailler directement avec les orbitales atomiques [10]. Mathématiquement ,on introduit un nouvel ensemble de bases en appliquant une transformation unitaire à l' Hamiltonien. La construction des hybrides sp est basée sur les trois principes suivants :

- ✚ La liaison est maximale lorsque le degré auquel les orbitales sur des sites voisins interagissent spatialement est maximal.
- ✚ Les orbitales hybrides sur un centre atomique donné devraient être orthogonaux.
- ✚ La charge totale calculée comme intégrale de densité de charge sur l'ensemble du système devrait être la même [11].

En utilisant ces principes, on peut déterminer les coefficients dans les combinaisons linéaires des orbitales originales. On illustre comment ces orbitales hybrides fonctionnent en prenant l' exemple de différents systèmes à base de carbone [12].

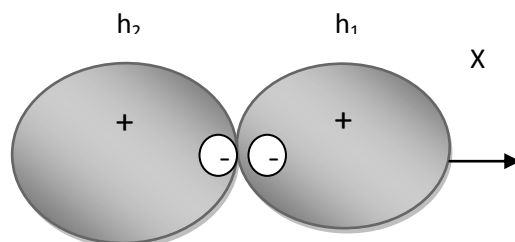
### I.4.1 Hybride sp

Ce type d'hybridation se produit dans les chaines linéaires de carbone la molécule d'acétylène en est un exemple.

On mélange une orbitale s avec une orbitale p, tout en laissant les deux autres orbitales p intactes, et on forme deux formes hybrides équivalentes:

$$\begin{cases} h_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(s + p_x) \\ h_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(s - p_x) \end{cases} \quad (\text{I.1})$$

Dans le cas de l'hybride  $h_1$ , le lobe positif de l'orbitale  $p_x$  s'ajoute à l'orbitale positive s pour produire un lobe positif élargie le long de  $+x$ , et un lobe plus petit le long de  $-x$  résultant de l'annulation spatiale entre le lobe négatif de  $p_x$  et positif de s. La situation opposée se produit pour  $h_2$ . Ces deux orbitales sont représentées à la figure (I-2)



**Figure (I-2):** orbitales hybrides sp

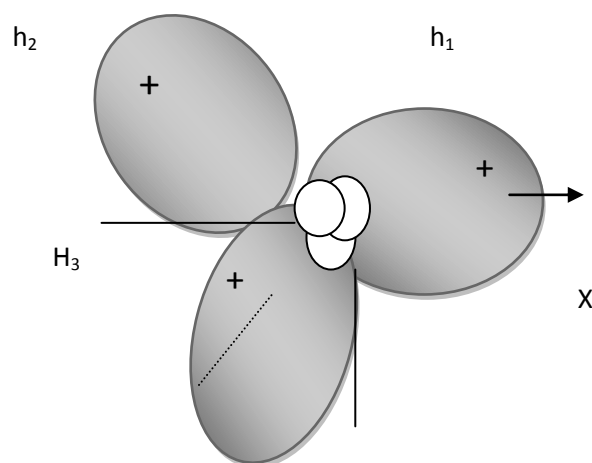
#### I.4.2 Hybride $sp^2$

L'hybridation  $sp^2$  se rencontre dans les structures graphitiques. On combine un orbitale s et deux orbitales p, la troisième orbitale p demeure inchangé et l'on forme trois Orbitales hybrides équivalentes. En utilisant les principes de construction, on peut facilement montrer que ces trois orbitales hybrides sont à  $120^\circ$  l'une par rapport à l'autre dans le plan où les deux des orbitales originales se trouvent. Si ce plan est  $(x - y)$  alors :

$$\begin{cases} h_1 = \frac{1}{\sqrt{3}}(s + \sqrt{2} p_x) \\ h_2 = \frac{1}{\sqrt{3}}\left(s - \frac{p_x}{\sqrt{2}} + \frac{\sqrt{3}p_y}{\sqrt{2}}\right) \\ h_3 = \frac{1}{\sqrt{3}}\left(s - \frac{p_x}{\sqrt{2}} - \frac{\sqrt{3}p_y}{\sqrt{2}}\right) \end{cases} \quad (\text{I.2})$$

Ces trois orbitales sont parfois appelées les orbitales sigma ( $\sigma$ ). Elles sont représentées à la figure (I-3).

L'orbitale restante  $p_z$  reste normale au plan ( $x - y$ ) et est orthogonale aux trois autres orbitales hybrides. Elle est appelée orbitale pi ( $\pi$ )



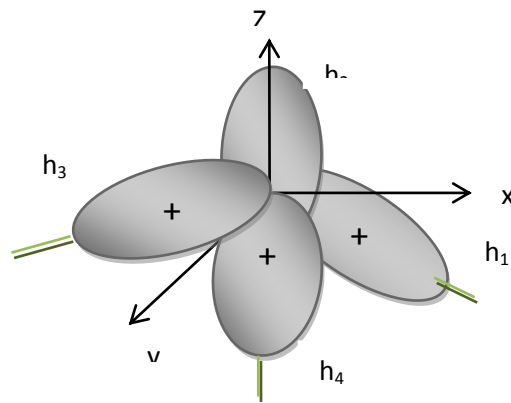
**Figure (I-3):** Orbitales hybrides  $sp^2$

### I.4.3 Hybride $sp^3$

Cette hybridation se rencontre dans le diamant. On combine une orbitale s et trois orbitales p et on forme quatre orbitales hybrides équivalentes. Ces quatre hybrides se retrouvent à environ  $109^\circ$  l'une de l'autre dans un arrangement tétraédrique et sont données par :

$$\begin{cases} h_1 = \frac{1}{2}(s + p_x + p_y + p_z) \\ h_2 = \frac{1}{2}(s - p_x - p_y - p_z) \\ h_3 = \frac{1}{2}(s - p_x + p_y - p_z) \\ h_4 = \frac{1}{2}(s - p_x - p_y + p_z) \end{cases} \quad (\text{I. 3})$$

Ces quatre orbitales sont montrées à la figure (I-4).



**Figure (I.4) :** Orbitales hybrides  $sp^3$

Dans l'hybridation  $sp^3$  nous avons 4 orbitales partiellement occupées capable de faire 4 liaisons  $\sigma$  avec un nuage électronique distribué autour de l'axe de liaison conduisant à une structure tétraédrique [13]. Le matériau formé avec de telle hybridation ne forme pas de matériau semi-conducteur à cause des liaisons  $\sigma$  uniquement et le gap entre les états liantes ( $\sigma$ ) et antiliantes ( $\sigma^*$ ) est très grand ( $\sim 6\text{eV}$ ), donc cette hybridation conduit à un matériau isolant.

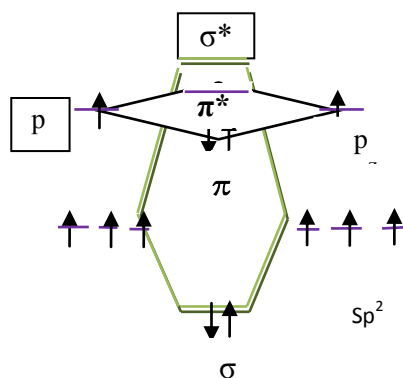
L'hybridation  $sp^2$  est formée suite à l'alternance de liaisons simples et doubles entre atomes de carbone. Les trois orbitales atomiques se mélangent pour former une orbitale moléculaire dite hybridée  $sp^2$ . Ces orbitales  $sp^2$  forment un triangle dans le plan. C'est cette orbitale hybridée qui crée des liens covalents  $\sigma$  avec les atomes de carbones voisins. Il reste donc un électron par atome de carbone dans une orbitale  $p_z$  située perpendiculaire au plan de la molécule [14]. C'est ce qu'on appelle un électron  $\pi$  puisqu'il forme des orbitales  $\pi$  (liantes) et  $\pi^*$  (anti-liantes) avec les atomes voisins. Un électron qui occupe une orbitale  $\pi$  est délocalisé sur les atomes qu'elles relient.

Autrement dit, l'électron existe sur plusieurs atomes à la fois. La conjugaison- $\pi$  est la délocalisation des électrons  $\pi$  sur plusieurs atomes. Lorsque deux orbitales  $sp^2$  se

superposent une liaison  $\sigma$  est créée et lorsque deux orbitales  $p_z$  se superposent une liaison  $\pi$  est créée. Trois des électrons de valence des atomes de carbone sont engagés dans des liaisons  $\sigma$  avec le plus proche voisin. De l'orbitale  $2p_z$  (perpendiculaire au plan du réseau), le 4<sup>ème</sup> électron forme une liaison  $\pi$  conjuguée sur une grande étendue et se retrouve fortement délocalisé sur l'ensemble de la structure [15].

La différence énergétique entre le niveau liant et le niveau anti-liant d'une liaison  $\sigma$  est importante ce qui signifie que des molécules constituées d'une longue chaîne d'atomes de carbones liés entre eux auraient tendance à avoir une bande interdite entre leur HOMO (highest occupied molecular orbital) et LUMO (lowest unoccupied molecular orbital) très large et donc à avoir des propriétés isolantes [16].

Par contre la différence en énergie entre le niveau liant et le niveau anti-liant d'une liaison  $\pi$  quant à elle est bien plus petite. Donc, une chaîne d'atomes de carbone avec chacun une hybridation  $sp^2$  va alors posséder des propriétés semi-conductrices avec comme HOMO le niveau liant de la liaison ( $\pi$ ) et comme LUMO le niveau anti-liant de la liaison ( $\pi^*$ ).

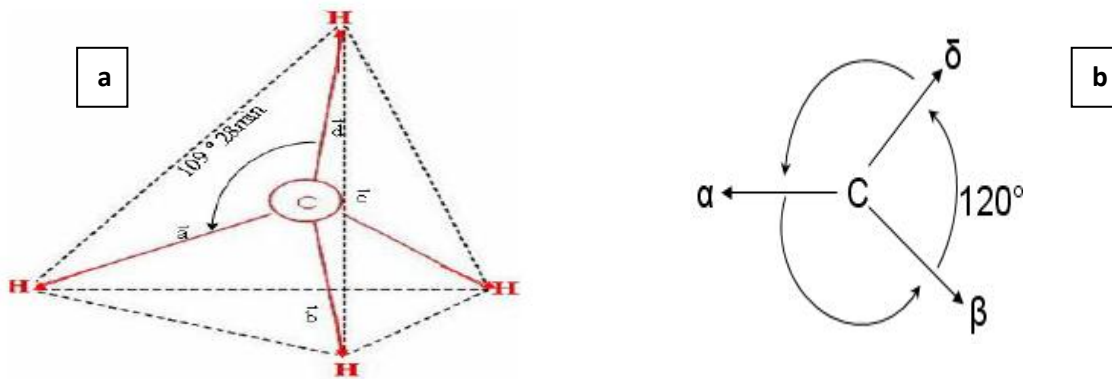


**Figure (I-5):** Schéma énergétique : cas de l'hybridation  $sp^2$ .

### I.5 Conséquence de l'hybridation $sp^2$ :

Lors de la formation des liaisons doubles entre atomes de carbone qui constitue l'ossature des systèmes conjugués. Ce type d'hybridation  $sp^2$  est illustré sur la figure (I.6) dans le cas

d'une molécule d'éthylène. Elle est obtenue par la combinaison de l'orbitale atomique 2s avec deux des trois orbitales atomiques 2p ( $2p_x$  et  $2p_y$ ) qui deviennent trois orbitales atomiques hybrides  $sp^2$  formant une géométrie trigonale coplanaire de  $120^\circ$  [17].



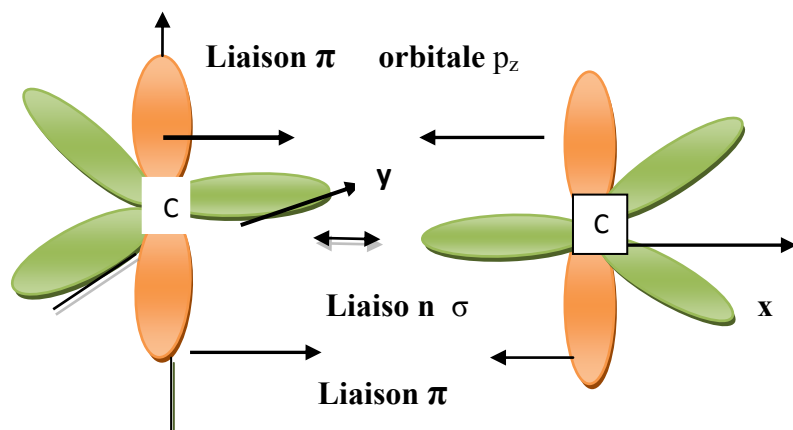
**Figure (I-6):** - (a) structure tétragonale de l'hybridation  $sp^3$   
- (b) l'état hybridé  $sp^2$  du carbone [18].

Ainsi, après la formation de la double liaison, l'atome de carbone est entouré de trois orbitales hybrides  $sp^2$  et d'une orbitale  $2p_z$  orientée perpendiculairement au plan des orbitales  $sp^2$ . Les liaisons entre les molécules sont généralement assez faibles (forces de Van der Waal's), c'est-à-dire à l'alternance des liaisons simples et doubles entre atomes de carbones. Une liaison simple entre deux atomes de carbones résulte des recouvrements des orbitales hybrides  $sp^2$  de chaque atome de carbone [19].

Ces liaisons de type  $\sigma$  très stables, assurent la cohésion du squelette du polymère ou de la molécule.

Les matériaux organiques ne sont pas des semi-conducteurs au sens usuel parce que les matériaux possédant ce type de liaisons sont généralement des isolants, mais les orbitales moléculaires de type  $\pi$  (recouvrement entre deux orbitales  $p_z$  de deux atomes de carbones voisins doublement liées) permettent une délocalisation d'électrons à travers l'ensemble des orbitales atomiques adjacents  $p_z$  alignés conduisant à une élévation de la stabilité et par suite

à une diminution de l'énergie de recouvrement de la molécule [20]. Dans le cas d'une liaison  $\pi$  l'électron peut passer librement d'un atome de carbone à un autre Figure (I-7).



**Figure (I-7):** Représentation du carbone hybride  $sp^2$  et double liaison  $\sigma$  et  $\pi$  [21].

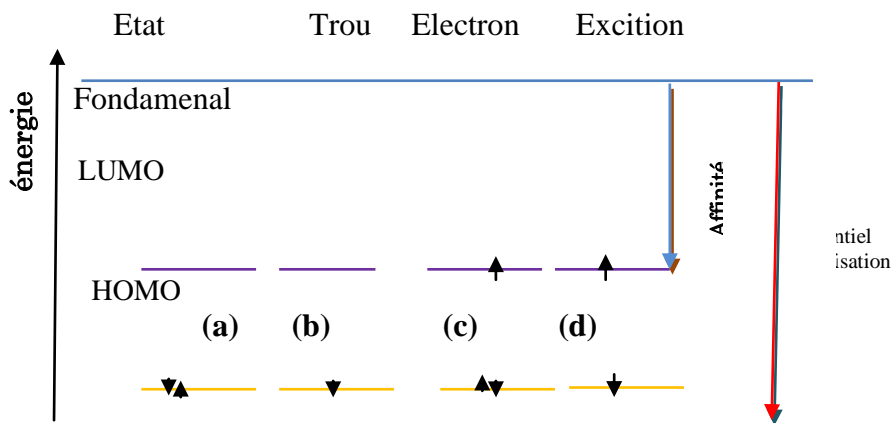
Le recouvrement entre les orbitales  $\pi$  étant moindre que celui entre les orbitales  $\sigma$  l'énergie de séparation entre les liaisons  $\pi$  et  $\pi^*$  est plus petite que celle entre  $\sigma$  et  $\sigma^*$ . Les bandes orbitales moléculaires  $\pi$  (liantes) et  $\pi^*$  (anti-liantes) entre lesquelles sont distribuées énergétiquement les plus hautes orbitales moléculaires occupées (HOMO) et les plus petites orbitales moléculaires inoccupées (LUMO) définissent la bande de valence et la bande de conduction [22].

### I.6 Structure énergétique de semi-conducteurs organiques :

La structure énergétique des orbitales moléculaires dans les matériaux organiques est représentée dans la Figure. (I-8). Le regroupement de deux orbitales atomiques (OA) forme une orbitale moléculaire (OM) celle-ci peut avoir des niveaux d'énergies distincts. L'orbitale  $\pi$  liante étant la plus stable, la liaison  $\pi$  est celle qui nécessite la plus forte énergie d'extraction des électrons appelée potentiel d'ionisation et correspond à l'orbitale la plus haute occupée ou niveau HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital).

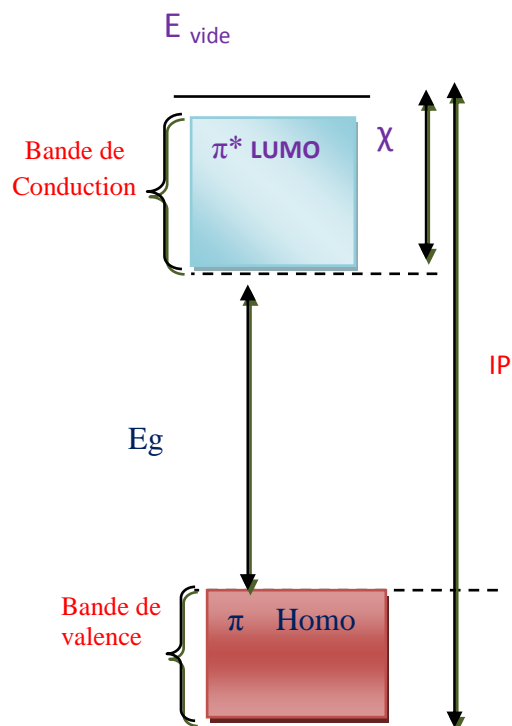
Le gain en énergie lorsqu'une molécule neutre absorbe un électron dans l'orbitale  $\pi^*$  anti-liante nécessite une plus basse énergie d'extraction et correspond à la plus basse orbitale

atomique inoccupée ou niveau LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital). Le déplacement de cet électron de l'HOMO vers LUMO [23], nécessite un gain en énergie supérieure au gap représentant la différence entre l'orbitale occupée ayant la plus haute énergie (HOMO) et l'orbitale inoccupée ayant la plus basse énergie (LUMO). Du fait de l'importance de la différence d'énergie entre l'HOMO et LUMO de l'ordre de (1- 4eV), l'énergie thermique pour une température ambiante ( $E_{th}(300^{\circ}k) = 0.026 \text{ eV}$ ) est beaucoup trop faible pour peupler le niveau LUMO en électrons. Ainsi la densité de porteurs intrinsèques générés thermiquement est très faible (de l'ordre de  $10^{10} \text{ é/cm}^3$ ) et confère à ces matériaux un caractère isolant en l'absence d'excitation lumineuse ou de polarisation [24].



**Figure (I-8) :** Niveaux LUMO et HOMO dans :a) Etat fondamental, b) Trou, c) Electron et d) Exciton d'une molécule [25].

Comme tous les semi-conducteurs, les S/C Organiques sont caractérisés par une affinité électronique  $\chi$  et un potentiel d'ionisation IP correspondant à la différence entre le niveau du vide et les niveaux LUMO ou HOMO respectivement Figure (I-9)



**Figure (I-9) :** Structure énergétique d'un semi-conducteur avec  $E_{vac}$  le niveau du vide,  $\chi$  l'affinité électronique et IP le potentiel d'ionisation [26].

Par ailleurs, on constate, tant dans le cas de petites molécules que dans le cas de polymères conjugués, que la structure électronique dépend de la longueur de conjugaison. En effet, l'ajout d'atomes ou de monomères conduit à une augmentation du nombre d'orbitales moléculaires  $\pi$  ainsi qu'à une diminution de la différence d'énergie entre les niveaux HOMO et LUMO due au fort recouvrement orbital. Les niveaux d'énergies au sein de la bande HOMO et LUMO sont discrets mais d'autant plus proches que le nombre de motifs est élevé Figure (I-9). Tout se passe comme si les porteurs appartenaient à une bande d'énergie et non à une seule orbitale moléculaire. Le système peut alors être schématisé, par analogie aux semi-conducteurs inorganiques (SCI), par deux bandes énergétiques séparées par un gap énergétique : la bande issue de la HOMO (bande de Valence) et la bande issue de la LUMO (bande de conduction).

Pour les semi-conducteurs inorganiques les réseaux cristallins sont caractérisés par des atomes liés (liaisons de covalences) et ordonnés sur de grandes distances. Ainsi les électrons à la fois très nombreux et très délocalisés se répartissent sur un continuum de niveaux énergétiques équivalents à la bande d'énergie de valence [27]. Les états vides de niveaux supérieurs permis, tous aussi nombreux et délocalisés, forment la bande de conduction séparée de la bande de valence par une bande interdite appelée gap. De plus les matériaux inorganiques sont très rigides, suite aux liaisons covalentes fortes empêchant la déformation structurelle (centres de piégeages pour les porteurs de charges injectés) et ainsi les charges injectées se déplacent dans les bandes d'énergies avec un libre parcours moyen relativement grand. A l'inverse, les semi-conducteurs organiques composées de molécules sont maintenues entre elles par des interactions de type Van der Waals beaucoup plus faibles [28]. L'injection d'une charge dans le semi-conducteur organique perturbe l'équilibre des forces de liaisons intramoléculaires et induit une déformation de la molécule. La charge associée à cette déformation est équivalente à une quasi-particule, appelée « polaron ». Il en résulte une forte localisation des porteurs de charges et un libre parcours moyen de l'ordre de la distance intermoléculaire.

Les états dans les bandes des matériaux organiques sont donc localisés et non délocalisés sur toute la structure comme c'est le cas des semi-conducteurs inorganiques. Bien que le recouvrement des orbitales  $\pi$  autorise la libre circulation des charges au sein de la molécule, celle-ci peut être perturbée par des irrégularités d'enchaînements (atomes de carbones non conjugués). De plus, des défauts structuraux tels que des dislocations ou des défauts d'empilement constituent des freins au transport intermoléculaires [29].

Le doublet d'électrons partagé dans la double liaison est placé dans l'orbitale moléculaire liante car elle est de plus basse énergie. Dans le cas des liaisons  $\sigma$  compte tenu du fort recouvrement axial, l'écart énergétique entre les deux niveaux d'énergies des liaisons liantes

( $\sigma$ ) et anti-liantes ( $\sigma^*$ ) est très important et ne correspond pas à des niveaux d'énergie permettant la conduction. Au contraire, du fait du moins bon recouvrement latéral, l'écart énergétique entre les orbitales  $\pi$  et  $\pi^*$  est plus faible. Ainsi les composés possédant ce type de liaisons possèdent des gaps plus réduits, placés dans l'intervalle des gaps définissant les semi-conducteurs. A l'état non dopé les matériaux organiques conducteurs présentent un gap de l'ordre de 1 à 4 eV et des conductivités variant de  $10^{-10}$  à  $10^{-16}$  S.cm<sup>-1</sup>[30].

L'association de plusieurs liaisons  $\pi$  au sein d'une molécule va former un système d'électrons  $\pi$  délocalisés. Le potentiel d'ionisation de ces électrons est de faible intensité et les électrons peuvent être éjectés aisément des plus hauts niveaux électroniques ( $\pi$ ) occupés de la molécule (HOMO) ou capturés dans les plus bas niveaux électroniques ( $\pi^*$ ) inoccupés (LUMO).

### **I.7 Potentiel d'oxydo-réduction :**

Par voie électrochimique on peut estimer le gap par des mesures de potentiels d'oxydation et de réduction. Un matériau organique est un assemblage de N molécules retenues par des liaisons faibles, type Van Der Waals et présente une permittivité faible (de l'ordre de 4). Un porteur de charge interagit avec les électrons et les atomes de l'échantillon (cristal) qu'il traverse. Les valeurs  $I_g$  de l'énergie d'ionisation et  $A_g$  de l'affinité électronique pour des molécules isolées et indépendantes (identique à un gaz) ne représentent plus les énergies d'ionisation et l'affinité électronique du solide [31]. Ainsi, la molécule ayant un électron en excès se transforme en une molécule du cristal en gagnant l'énergie de polarisation  $P_e$  ; de même une molécule ayant un électron au moins se transforme en une molécule ionisée du cristal avec un gain d'énergie de polarisation  $P_h$ . Donc, l'existence d'une énergie de polarisation importante additionnée à l'énergie d'interaction entre molécule voisine tend à localiser le porteur de charge

. On doit noter que l'énergie de polarisation dépend de la configuration du solide. Expérimentalement, on peut déterminer le gap par le modèle électrochimique de Lyons basé sur les potentiels d'oxydo-réduction déterminée en phase solution [32].

### 1.7.1 Processus de déroulement :

#### 1.7.1.1 phase gazeuse :

En phase gazeuse pour avoir une paire  $e^-/h^+$  il faut fournir un potentiel d'ionisation  $I_g$  et recevoir une affinité électronique  $A_g$  :

$$E_{Gg} = I_g - A_g \quad (I-4)$$

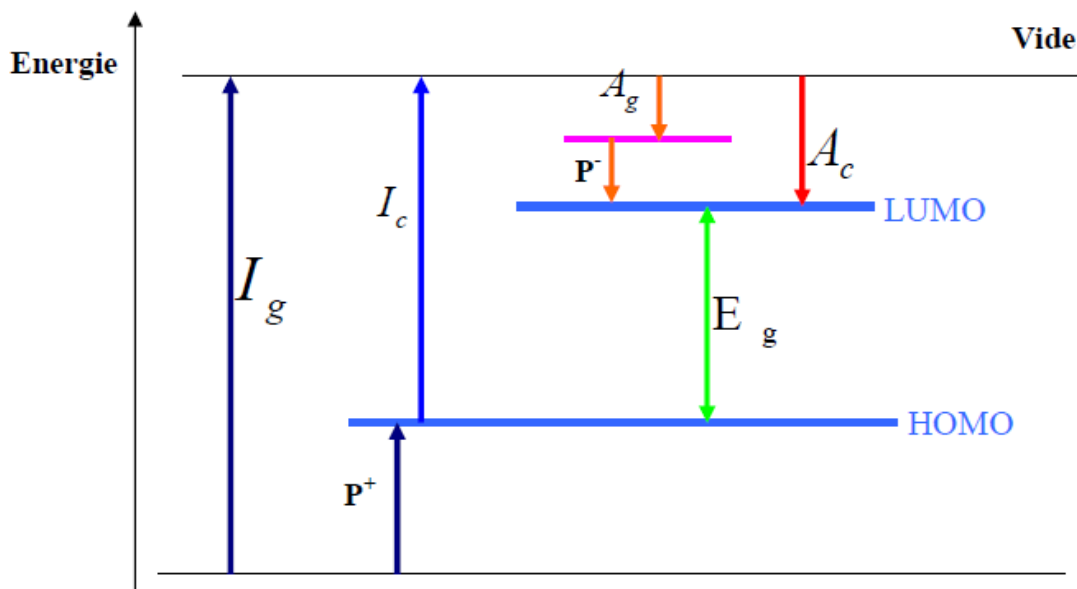


Figure (I-10) : Diagramme d'énergie des états ionisés du cristal moléculaire [33]

#### 1.7.1.2 phase liquide (solution) :

En solution pour avoir une paire  $e^-/h^+$ , il faut fournir une énergie égale à la différence des potentiels d'oxydation et de réduction :

$$E_{GI} = q (E_{\frac{1}{2}}^{ox} - E_{\frac{1}{2}}^{red}) \quad (I-5)$$

La différence entre les énergies de création de paire  $e^-/h^+$  en phase gazeuse et en liquide ( $E_{Gg}$  et  $E_{Gl}$ ) provient des phénomènes de polarisation du milieu :

$$E_{Gl} = E_{Gg} - (S^- + S^+) \quad (I-6)$$

Où  $S^-$  et  $S^+$  sont les énergies de solvatation pour l'électron et pour le trou ; respectivement. Ils correspondent aux énergies de polarisation d'un électron et d'un trou en phase liquide.

A l'état solide:

$$E_{Gs} = E_{Gg} - (S^-_s + S^+_s) \quad (I-7)$$

Où  $S^-_s, S^+_s$  sont les énergies de polarisation en phase solide

Finalement on a:

$$E_{Gs} = E_{Gg} - (S^-_s + S^+_s) = E_{G1+} - (S^-_1 + S^+_1) - (S^-_s + S^+_s) \quad (I-8)$$

$$E_{Gs} = q(E_{1/2}^{ox} - E_{1/2}^{red}) + (S^-_1 + S^+_1) - (S^-_s + S^+_s) \quad (I-9)$$

Qu'on peut l'écrire, aussi, sous la forme suivante :

$$E_{Gs} = |q E_{1/2}^{ox} - q E_{1/2}^{red}| + p_l(\text{liquide}) - p_s(\text{solide})$$

D'autre part, on peut estimer le rapport  $P_s/P_l$  par:

$$\frac{p_s}{p_l} = \frac{(\epsilon_s - 1)\epsilon_l}{(\epsilon_l - 1)\epsilon_s} \quad (I-10)$$

Avec:  $\epsilon_s$  est la permittivité statique relative du solide et  $\epsilon_l$  est la permittivité statique relative du liquide

Donc

$$\frac{p_s}{p_l} = \frac{1 - \frac{1}{\epsilon_s}}{1 - \frac{1}{\epsilon_l}} \approx 1 - \frac{1}{\epsilon_s} \quad (I-11)$$

**Remarque** :  $\epsilon_l$  est très grande

Finalement :

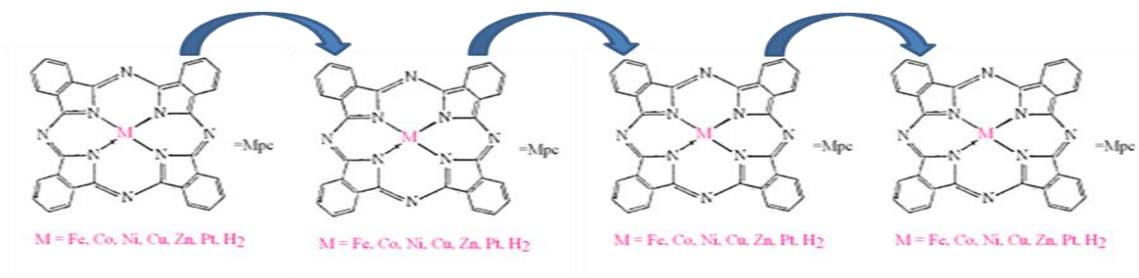
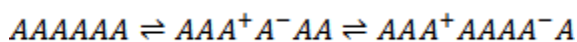
$$E_{g2} = |qE_{\frac{1}{2}}^{OX} - qE_{\frac{1}{2}}^{red}| + (S_1^- + S_1^+) \log\left(1 - \frac{p_s}{p_l}\right) \quad (I - 12)$$

Les solides organiques moléculaires sont des matériaux désordonnés et par suite les processus de polarisation ne sont pas les seules causes de localisation de porteurs de charges alors qu'ils peuvent être aussi piégés (localisées) par la présence d'impuretés chimiques ou de défauts structuraux [34].

### I.8 Porteurs de charges intrinsèques :

Un semi-conducteur intrinsèque est un semi-conducteur dépourvu de toute impureté susceptible de modifier la densité de porteurs, c'est à dire qu'il contient peu d'impuretés (atomes étrangers) en comparaison avec la quantité de trous et d'électrons générés thermiquement [35].

Soit un matériau semi-conducteur organique « intrinsèque » composé d'unités moléculaires neutres A. Une agitation thermique peut provoquer l'ionisation de molécules "A" par un transfert de charge d'une unité moléculaire à une autre unité voisine selon le schéma suivant :



**Figure (1-11):** schéma représente le transfert de charge d'une unité moléculaire à une autre unité voisine

L'énergie de transfert de charge entre les deux molécules est la somme de deux énergies, l'énergie d'oxydation d'une molécule (passage de l'état fondamental « A » à l'état excité « A<sup>+</sup> ») et de l'énergie de réduction de l'autre (passage de A à A<sup>-</sup>). L'énergie d'oxydation d'une molécule correspond au potentiel d'ionisation et l'énergie de réduction à celle de l'affinité électronique [36].

Ainsi les molécules ionisées "A<sup>+</sup>" et "A<sup>-</sup>" interagissent entre-elles par attraction coulombienne définie par une énergie telle que :

$$E_{att} = - \frac{qq'}{4\pi\epsilon_0\epsilon_1 \times r} \quad (I - 13)$$

Donc pour séparer les deux ions, on doit fournir au système une énergie supérieure ou égale à l'énergie qui retient les deux molécules ionisées en attraction

c'est-à-dire  $E_{sep}^* \geq E_{att}$ . Ainsi une partie de l'énergie mise en jeu lors du transfert de charge peut être estimée à partir de l'affinité électronique en phase gazeuse  $A_g$  (énergie libérée par l'addition depuis le vide d'un électron sur une molécule A isolée) et de l'énergie d'ionisation en phase gazeuse  $I_g$  (énergie nécessaire pour arracher l'électron depuis une molécule neutre A isolée jusqu'au vide). Comme les molécules formant le cristal ne sont pas isolées, un porteur de charge (+ ou -) se trouvant en excès sur une molécule polarise le réseau environnant en induisant des dipôles sur les molécules neutres voisines [37]. Ces dipôles induits tendent à localiser le porteur de charge sur la molécule. L'ensemble de déformation induite par le dipôle est limitée aux molécules les plus voisines et le système porteur (charge + déformation) forme un polaron ( $\equiv$  quasi particule). Le polaron formé se déplace par sauts dans le cristal. En supposant que la distance  $R_{A^+, A^-}$  est très grande de telle sorte que A<sup>+</sup> et A<sup>-</sup> n'interagissent plus, donc il est possible de déterminer leur énergie de polarisation moléculaire. Dans un tel cas on peut considérer le système formé par des unités

moléculaires indépendantes similaires à des molécules d'un gaz et on définit les grandeurs physiques de l'état cristallin par rapport à l'état gazeux et on peut écrire :

$$A_C = A_g + P^- \tag{I -14}$$

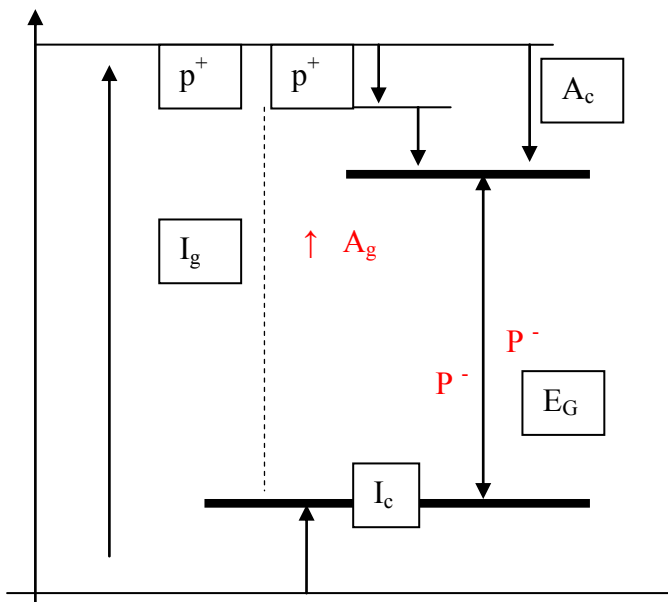
avec :  $A_C$  est l'affinité électronique de la molécule ;  $P^-$  est l'énergie de polarisation de l'ion  $A^-$  et  $A_g$  est l'affinité électronique en phase gazeuse.

De même :

$$I_C = I_g + P^+ \tag{I -15}$$

Avec :  $I_C$  l'énergie d'ionisation de la molécule ;  $P^+$  l'énergie de polarisation de l'ion et  $I_g$  l'énergie d'ionisation en phase gazeuse On peut, donc, exprimer l'énergie nécessaire à la création d'une paire  $e^-/h^+$  dans le matériau « intrinsèque » par:

$$E_G = I_C + A_C \tag{I-16}$$



**Figure (1-12):**différent niveaux d'énergie dans le cristal

Donc les transformations de deux ions en molécules neutres se font par un gain en énergie équivalent aux énergies de polarisation ( $P^-$ ) et ( $P^+$ ). D'autre part on peut interpréter l'énergie  $E_G$  par :

$$E_G = \text{LUMO} - \text{HOMO} \quad (\text{I-17})$$

$E_G$  est la différence entre l'énergie de l'état fondamental et l'énergie de l'état excité.

Expérimentalement, on peut déterminer cette énergie  $E_G$  par des mesures des potentiels d'oxydation et de réduction (redox) [38].

A l'état solide,  $E_G$  peut-être exprimer par :

$$E_G = (E_{1/2}^{\text{ox}} - E_{1/2}^{\text{red}}) - (S^- + S^+) [1 - P_{\text{sol}} / P_{\text{liq}}] \quad (\text{I-18})$$

D'après Lyons et Gutmann, on peut estimer le rapport  $\frac{P_{\text{sol}}}{P_{\text{liq}}}$  par :

$$\frac{P_{\text{sol}}}{P_{\text{liq}}} = \frac{(\epsilon_s - 1) \epsilon_1}{(\epsilon_{\text{L-1}}) \epsilon_s} \quad (\text{I-19})$$

Ce terme reste un terme collectif.

Les mesures expérimentales montrent que :

$$E_g \simeq [E_{1/2}^{\text{ox}} - E_{1/2}^{\text{red}}]$$

Différentes mesures faites dans différents polluants confirment ce résultat.

$$E_G = I_c + A_c \quad (\text{I-20})$$

D'après Lyons on a :

$$I_c = E_{1/2}^{\text{ox}} - E_{\text{ref}} \quad (\text{I-21})$$

$$A_c = - (E_{1/2}^{\text{red}} - E_{\text{ref}}) \quad (\text{I-22})$$

Ainsi :

$$E_g = I_c + A_c = E_{1/2}^{ox} - E_{ref} - E_{1/2}^{red} - E_{ref} \quad (I-23)$$

$$\simeq E_{\frac{1}{2}}^{ox} - E_{1/2}^{red}$$

### I.9/ Estimation des concentrations de porteurs :

Pour un semi-conducteur intrinsèque la création de charges se fait par paires (é/ h+) et on peut écrire :

$$n = [A^+] = [A^-] \quad (I-24)$$

Avec :

- ✓ [A] la concentration en unité moléculaire neutre dans le solide
- ✓ [A<sup>+</sup>] la concentration en ions positifs
- ✓ [A<sup>-</sup>] la concentration en ions négatifs.

Cette concentration est liée aux potentiels d'oxydation et de réduction de l'unité moléculaire par :



$E_1$  et  $E_2$  représentent les potentiels chimiques des équilibres et sont données par loi de Nernst :

$$E_1 = E_{1/2}^{ox} + \frac{kt}{q} \ln \frac{[A^+]}{[A]} \quad (I-27)$$

$$E_2 = E_{1/2}^{red} + \frac{kt}{q} \ln \frac{[A]}{[A^-]}$$

A l'équilibre thermodynamique, le potentiel chimique est unique et il est l'équivalent de l'alignement des niveaux d'énergies de Fermi et on a :

$$[A^+][A^-] = [A][A] e^{\frac{q[E_{1/2}^{red} - E_{1/2}^{ox}]}{kt}} \tag{I-28}$$

La neutralité électronique s'exprime par l'égalité entre les charges de signes opposés :  $[A^+] = [A^-]$  [39].

Donc, on peut exprimer la concentration intrinsèque ni par:

$$n_i^2 = [A^+][A^-] = [A][A] e^{\frac{q[E_{1/2}^{red} - E_{1/2}^{ox}]}{kt}} \tag{I-29}$$

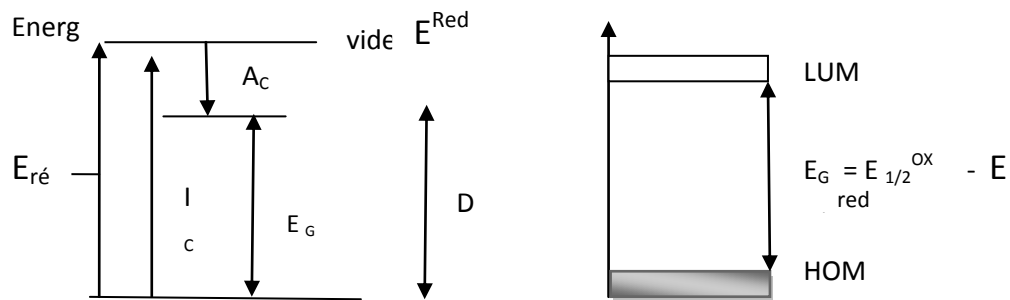
On déduit ;

$$[A^+] = [A^-] = [A] \exp\left(\frac{E_{1/2}^{red} - E_{1/2}^{ox}}{2kT}\right) \tag{I-30}$$

L'énergie de Fermi  $E_F$  est exprimée par :

$$E_F = \frac{E_{1/2}^{ox} + E_{1/2}^{red}}{2} \tag{I-31}$$

La schématisation de ce résultat est donnée par la figure ci-dessous



**Figure (I-13):** Structure des bandes d'énergie

### I.9.1 Mobilité des porteurs intrinsèques :

Deux cas possibles peuvent se présenter :

a/ porteurs injectés : la mobilité de déplacement " $\mu$ " que l'on observe est simplement liée au transfert de charge d'une molécule à l'autre :



b/ porteurs de charges délocalisés : la mobilité " $\mu\theta$ " est thermiquement activée [40].

La mobilité de déplacement " $\mu$ " est mesurée à partir de courants limités par charge d'espace [41], [42], [43], [44]. La mobilité effective des porteurs de charge s'écrit :

$$\mu_{eff} = \mu\theta \quad (I-32)$$

$$\theta = \frac{P_f(x)}{P_{tot}(x)} \quad (I-33)$$

✓  $\theta$  : paramètre de piégeage.

✓  $P_f(x)$  : La densité des porteurs de charges libres.

✓  $P_{tot}(x)$  : La densité totale des porteurs de charges.

De nombreux auteurs s'accordent à considérer " $\mu$ " comme constante en fonction de la température dans les cristaux moléculaires [45]. Pour un niveau de piège  $E_t$  peu profond dans le gap du cristal neutre, on obtient :

$$\mu_{eff} = \mu \left[ 1 + \frac{N_t}{N} \exp\left(\frac{E_t}{kT}\right) \right]^{-1} \quad (I-34)$$

➤  $N_t$  représente la concentration totale des pièges

➤  $N$  représente la concentration des molécules du cristal participant à la conduction,

## I .10 La conductivité extrinsèque – dopage :

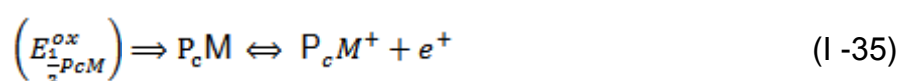
Dans les semi-conducteurs inorganiques le dopage est réalisé en remplaçant en substitution un atome de cristal par un autre atome possédant un nombre d'électrons différents. Les atomes perturbent peu le réseau mais font apparaître des niveaux d'énergies dans la bande interdite. Pour les matériaux organiques le dopage relève d'un processus différent où les impuretés sont ajoutées en concentrations élevées et ne remplacent pas en substitution les atomes du matériau [46]. Les impuretés échangent des charges avec les molécules du matériau selon des réactions d'oxydation ou de réduction.

L'efficacité du dopage d'un cristal moléculaire par d'autres molécules dépend du bon recouvrement entre les orbitales moléculaires en entraînant la délocalisation des charges. Donc, pour la création de porteurs de charges extrinsèques, on doit prendre en compte le potentiel d'ionisation du matériau et l'affinité électronique du matériau qui détermine l'échange avec un élément réducteur. Ainsi le dopage des semi-conducteurs organiques se distingue de celui des semi-conducteurs inorganiques par :

- les réactions d'oxydo-réduction liées aux propriétés électrochimiques des matériaux
- la modification de la disposition géométrique des molécules (déformation = polaron).

### I .10.1 Estimation des porteurs extrinsèques :

Le calcul des paires d'ions générées dans le solide peut être effectué en utilisant les équations de Nernst en solution [47]. Le développement sera fait en prenant comme matériau organique la phtalocyanine substituée «  $M_eP_c$  », A la molécule acceptrice et D la molécule donneuse.





A Partir des lois de Nernst, l'équilibre de l'équation (I-35) conduit à :

$$E_1 = E_{\frac{1}{2}P_cM}^{ox} + \frac{kT}{q} \log \frac{[P_cM^+]}{[P_cM]} \quad (I-37)$$

L'équilibre de la relation (I-36) conduit à :

$$E_2 = E_{\frac{1}{2}A}^{red} + \frac{kT}{q} \log \frac{[A]}{[A^-]} \quad (I-38)$$

Dans le cas d'un dopage par les accepteurs (dosage  $P$ ) on a :

$$[P_cM^+] = \sqrt{[P_cM][A]} e^{\frac{\left(E_{\frac{1}{2}A}^{red} - E_{\frac{1}{2}P_cM}^{ox}\right)}{2kT}} \quad (I-39)$$

Et dans le cas d'un dopage par des donneurs (dopage  $n$ ) on a :

$$[P_cM^-] = \sqrt{[P_cM][D]} e^{\frac{\left(E_{\frac{1}{2}P_cM}^{red} - E_{\frac{1}{2}D}^{ox}\right)}{2kT}} \quad (I-40)$$

L'énergie nécessaire pour transférer la charge entre la  $P_cM$  (unité intrinsèque) et l'élément (unité dopante) dépend de l'écart  $\Delta E_p$ ,  $\Delta E_n$  :

Dopage p on a :

$$\Delta E_p = E_{\frac{1}{2}A}^{red} - E_{\frac{1}{2}P_cM}^{ox} \quad (I-41)$$

Dopage n on a :

$$\Delta E_n = E_{\frac{1}{2}P_cM}^{red} - E_{\frac{1}{2}D}^{ox} \quad (I-42)$$

Trois cas se présentent :

- **Cas de  $\Delta E < 0$**

### 1/ $|\Delta E| > |E_G|$

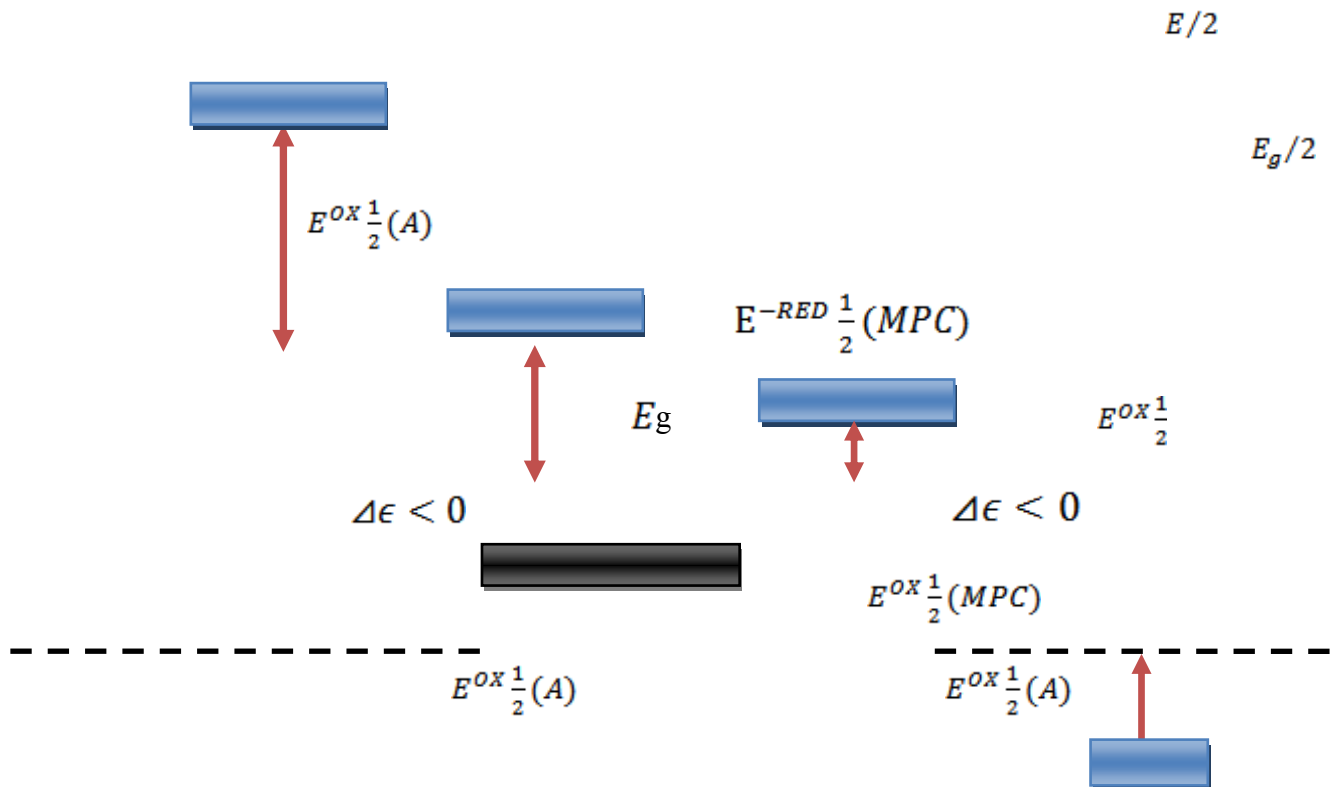
La concentration en porteurs provenant du transfert de charge est inférieure à la concentration en porteurs intrinsèques. Le dopage n'affecte que très peu la conductivité

### 2/ $|\Delta E| < |E_G|$

Le transfert de charge est beaucoup plus efficace que dans le premier cas. Cependant, ce dernier reste partiel du fait que  $\Delta E < 0$  la concentration en espèces ionisées est inférieure à celle en produits neutres. Si on augmente progressivement le dopage depuis une concentration nulle, la conductivité intrinsèque sera de plus en plus masquée par l'augmentation de la conduction extrinsèque et l'énergie d'activation évolue à partir de pour tendre vers [48].

### 3/ $\Delta E > 0$

La proportion en espèces introduites dans le film qui sont ionisées est supérieure à celle qui reste neutres. Le transfert de charge est total pour  $\Delta E > 0.025\text{eV}$  (énergie thermique à l'ambiante) et chaque unité moléculaire est oxydée [21]. Dans ce cas une concentration importante du dopant introduit dans le réseau peut influencer la mobilité des porteurs de charges par suite de l'existence d'une importante concentration en espèce ionisées [49].



**Figure (I-14):** trois cas distincts pour la conductivité extrinsèque [50]

Le tableau ci-dessous (I-1) illustre l'influence du dopage sur la conductivité de films de métallophthalocyanines [51]:

PcM	Dopant	$\sigma$ (Q.cm) <sup>-1</sup>	Energie d'activation
PcZn	-	$8 \cdot 10^{-10}$	1.2
PcZn	DIPS04	$10^{-7}$	0.3
PcNi	-	$10^{-11}$	-
PcNi	DDQ	$10^{-4}$	-

**Tableau (I-1) :** Influence de dopage sur la conductivité de film de phthalocyanines.

## I.11 Conclusion

La différence entre un semi-conducteur organique et inorganique réside principalement dans la très faible mobilité des porteurs de charge attribuée au premier. En effet, cette mobilité peut atteindre au maximum 1 à 10  $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ , si on se place dans des conditions optimales de fabrication, alors que dans les semi-conducteurs inorganiques, elle est de l'ordre de  $10^3 \text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ . Ces différences sont liées aux faits suivants :

- Les atomes des semi-conducteurs inorganiques sont liés les uns aux autres par de très fortes liaisons covalentes, contrairement à celles des semi-conducteurs organiques qui ont des faibles interactions intermoléculaires de type Van Der Waals ou des liaisons hydrogènes.
- Le processus de transport de charges est approprié aux deux types de matériaux.

**REFERENCES:**

[1] D. Galayko, « Introduction des composants à semi-conducteur », Unite d'enseignement Elec-info pour master ACSI a L UPMC décembre **(2005)**.

[2] Benaïcha Mouna « *Etude des matériaux semi-conducteurs III-V Application à la conversion photovoltaïque* », universite colonel hadj lakhdar **(2007)**.

BATNA

[3] J.Ballet , « Contribution à l'élaboration de composants électroniques organiques à base de poly(3-octylthiophene) », Paul Sabatier, Toulouse, **(2006)**.

[4]Alain.Rocherfort « structure électronique application aux molécules solides et nanostructure », école polytechniques de Montréal departement de genie physique **(2010)**.

[5] Mathieu Palosse « Élaboration et étude de vannes de spin organiques : vers le transport de spin à température ambiante ». Université Toulouse 3 Paul Sabatier (UT3 Paul Sabatier) **(2013)**.

[6] A.Barbot, « Dopage par Co-sublimation de semi-conducteurs organiques pour la conversion en énergie, applications aux cellules photovoltaïques. »

[7] G. R. Johniston, L. E. Lyons, J. Chem. **(1970)**.

[8] I. EL Houti, « transistors organiques transparents et imprimés à base de pentacène », XLIM, universite Limoges, **(2009)** p 21.22.23

[9] S. Dalila, « L'effet d'interface électrode couche active sur les performances de la cellule solaire organique a base de P3HT : PCBM », Mouloud mamri,Tiwi- ouzou,**(2013)**.

[10] Mélanie. Devynck Thèse de doctorat,« TRANSISTORS ORGANIQUES A EFFET DE CHAMP » **(2012)**.

[11] Hocine Houili Thèse de doctorat « approches numériques du transport de charges dans les semi-conducteurs organiques » **(2006)**.

[12] J.Ballet, « contribution a la réalisation de composants électroniques organiques à base de poly (3-octylthiophene) », thèse de doctorat ,université Paul Sabatier, **(2006)**.

- [13] G. Vaubel, Phys. Stat. Sol. **(1970)**.
- [14] L. E. LYONS, Austalian J. Chem. 33, **(1980)**.
- [15] P. TUREK, P. PETIT, J.J. ANDER, J. SIMON, R. EVEN,, B. BOUDJEMA, G.GUILLAUD, M. MAITROT, J. Am. Chem. Soc. Vol.109, **(1987)** ,PP. 5119.
- [16] M. Bouvet, J. SIMON, Chem. Phys. Lett. **(1990)**, PP. 299.
- [17] R. Madu, G. Guillaud, M. Alsadoun, M. Maitrot, J. SchuncK, Chem. Phys. Lett. **(1990)**, PP. 41.
- [18] P. Turek, P. Petit, J.J. Ander, J. Simon, R. EVEN,, B. Boudjema, G. Guillaud, M. Maitrot, Mol. Crist. Liq. PP. 323. (1988).
- [19] B.Boudjema, thèse de doctorat d'état, Lyon, **(1987)**.
- [20] N. Abdelmalek « les mécanismes de conduction dans les matériaux organiques », Magister Université 20 Août 55, Skikda **(2008)**.
- [21] A. Pauly, thèse de doctorat, univ. BLAISE PASCAL, **(1993)**.
- [22] M. Jamaldeen, H. Kazemeini, IEEE, **(2005)**.
- [23] M. Layachi, mémoire d'ingénieur, **(2005)**.
- [24] B.Boudjema, thèse de 3eme cycle de doctorat, Lyon **(1983)**.
- [25] M. Passard, thèse de doctorat, univ. Plaise Pascal, **(1995)**.
- [26] S. Hiller, D. Schlettwein, N. R. Armstrong and D. Wohrle, J. Mater. Chem. N.8, vol.(4), **(1998)**, PP. 945-954
- [27] U. Salzner, J. B. Lagowski, P. G. PICKUP and R. A. POIRIER, synthetic metals, Vol. 96, **(1998)** ,PP. 177-189.
- [28] W. A. Gazotti, A. F. Nogueira, E. M. Ciroto, M. C. Gallazi and M. A. Depaoli, Synthetic Metals, Vol. 108, **(2000)** ,PP 151-157.
- [29] L. E. Lyons, Australian J. Chem. 33, **(1980)**.
- [30] P. Turek, P. Petit, J.J. Ander, J. Simon, R. Even,, B. Boudjema, G.Guillaud, M. Maitrot, J. Am. Chem. Soc. Vol.109, **(1987)** ,PP. 5119.
- [31] P. Turek, P. Petit, J.J. Ander, J. Simon, R. Even,, B. Boudjema, G.Guillaud, M. Maitrot, Mol. Crist. Liq, **(1988)**, PP. 323.
- [32] A. Sussmann, J. Appl. Phys. **(1967)** PP, 2748 .
- [33] V. M. Kener, Phys. Rev. B11, **(1974)** PP. 1741et B12, **(1975)**, PP. 2150.

- [34] G. Teyssedre and C. Laurent, IEEE, **(2005)**.
- [35] A. L. Deman, These de doctorat, UMR CNRS, **(2005)**
- [36] G. YU, Y. Cao, J. Wang, J. Mcelvain and A. J. Heeger, Synth. Met., no. 1-3, vol. 102, **(1999)**,pp. 904-907.
- [37] M. Ben Khalifa, thèse de doctorat, **(2004)**.
- [38] B. Sankaran and J. R. Reynolds, Macromolecules, vol. 30,. **(1997)** pp. 2582-2588.
- [39] L. A. Dissado and J. C. Fothergill, peter pergrinus, London, **(1992)**.
- [40] O. D. Jurchescu and T. T. M. Palstra, Appl. Phys. Lett. Vol. 88, **(2006)**,101-122.
- [41] S.M. SZE, Physics of semiconductor Devices, Wiley, New York, **(1981)**
- [42] T. D. Anthopoulos and T. S. Shafia, IEEE, **(2000)**.
- [43] M. A. Lampert et P .Mark, Academic press, New-York **(1970)**.
- [44] A. Carbone, B. K. Kotowska and D. Kotowski, "space charge limited current fluctuation in organic semiconductor", **(2005)**
- [45] D. Natali and M. Sampiatro, J. Appl. Phys. Vol. 92, **(2002)**.
- [46] F. Muller Plathe, état polymerica, Vol. 45, **(1994)**.
- [47] H. J. Wintle, IEEE, Vol. 10, **(2003)**, PP. 826-841,
- [48] A. K. Mahapatro and S. Ghost, IEEE, **(2001)**.
- [49] N. F. Mott and R. W. Gurney, New York, **(1964)**.
- [50] J. J. Odwyer, "the theory of electrical conduction and breakdown in solid dielectrics Clarendon press", oxford, **(1973)**.
- [51] D. L. Dexter, J. Chem. Phys. 21, 836, **(1953)**.

---

# Chapitre II

---

# **Notions sur les phénomènes de conduction dans les matériaux organiques**

## II.1 Phénomènes de conduction dans les matériaux organiques :

Dans les solides organiques les molécules sont faiblement attachées les unes aux autres par des liaisons type V.D.W variant en  $1/r^6$  et conduisant à la création de bandes permises étroites, une conductivité électrique faible et une grande anisotropie dans le transport de charge [1]. Ce type de liaisons entraîne une absence d'ordre à long terme et conduit à un profil d'orientation et d'énergie intrinsèque désordonné donnant un aspect « mou » à ces matériaux contrairement aux semi-conducteurs inorganiques dont les interactions sont du type de covalence plus intense, donnant lieu à de plus grandes fluctuations du réseau (localisation de la fonction d'onde de l'électron par de larges fluctuations du réseau) [2]. Cependant, le rayon de localisation de l'électron pourrait atteindre une grandeur équivalente à l'espace géométrique de la molécule ( $\sim 10 \text{ \AA}$ ), et des recouvrements de fonctions d'ondes entre molécules très limités. Cette dernière est à la base de la faible mobilité observée dans les semi-conducteurs organiques. Les orbitales moléculaires jouent un rôle important dans le phénomène de conduction dans ces types de matériaux. Le porteur de charge dans son déplacement à l'intérieur du matériau interagit avec le réseau à travers la polarisation où le taux de transfert de charge dépend des énergies de déformation et du couplage entre des polarons. L'énergie d'interaction entre unités moléculaires provient, essentiellement, des faibles recouvrements orbitales de type  $\pi$ . La fonction d'onde de l'électron est localisée par de larges fluctuations du réseau. La largeur de bandes permises est proportionnelle à l'intégrale de recouvrement «  $t_0$  » et elle est faible en intensité favorisant la délocalisation des porteurs et induisant une faible mobilité «  $\mu \propto t_0$  » [3].

La mobilité des porteurs de charge reflète la vitesse de déplacement des porteurs dans le réseau cristallin et souvent on définit la mobilité comme étant la vitesse

avec laquelle les porteurs de charge se déplacent sous l'application d'un champ électrique. Donc, elle est influencée par toutes les interactions possibles entre le porteur et tous les défauts de structures, impuretés et phonons (vibrations du réseau). Dans les matériaux organiques où la cohésion est faite par des liaisons de faibles intensités et où le désordre est prononcé, les mobilités de porteurs de charges sont souvent de faibles valeurs par suite de multiple dispersion électronique par les différents types de défauts qui réduisent la vitesse et par conséquent la mobilité [4]. En fait, ces processus limitent la vitesse, où à chaque étape, les porteurs de charge doivent surmonter la barrière d'énergie activée thermiquement, de sorte que la mobilité est proportionnelle à l'énergie d'activation  $E_A$  :

$$\mu \propto \exp(-E_A / k_B T) \quad (\text{II-1})$$

Le résultat de la dispersion est la réduction de la vitesse de déplacement du porteur et par suite la mobilité :

$$\mu = (v_d / E) \quad (\text{II-2})$$

La mobilité est souvent influencée par les collisions avec l'ensemble des défauts et est donnée par la relation [4] :

$$\mu = (q\tau / m^*) \quad (\text{II-3})$$

montrant le lien direct entre la morphologie du matériau et la mobilité.

La conductivité  $\sigma$  du matériau est le produit de la charge élémentaire  $q$ , de la densité de porteurs de charge et de la mobilité de ce dernier :  $\sigma = q\mu$  (II-4)

Le transport au sein des matériaux organiques est fortement influencé par des centres de piégeages pouvant retenir les porteurs de charges. Ces pièges situés dans la bande interdite des semi-conducteurs ont pour origines des défauts de structures ou impuretés chimiques lesquels favorisent la localisation des porteurs de charges. Ils forment des nouveaux états dans la bande interdite du matériau qui

s'utilisent par la suite comme des états pièges à électrons et ainsi l'électron est souvent dispersé par ces derniers [5].

Exemples de pièges créés par des défauts :

- ✚ l'oxygène qui crée un centre de piégeage « accepteur » à l'intérieure de la bande interdite entre les HOMO et LUMO.
- ✚ Les défauts structuraux sont à l'origine de la présence des états de surface situés aux queues de bandes formant ainsi des pièges peu profonds pour les porteurs de charge libres. L'interaction multiple du porteur avec ces défauts diminue la mobilité. De plus, des défauts structuraux tels que des dislocations ou des défauts d'empilement constituent des freins au transport inter- moléculaire.

Ces états pièges peuvent alors capturer des porteurs et les empêchent de participer à la conduction. On distingue deux sortes de pièges, les accepteurs ionisés ayant des charges négatives et les donneurs ionisés ayant des charges positives. Les deux sortes de pièges peuvent jouer le rôle de niveaux de dopants p ou n. La conductivité dans un semi-conducteur organique est assurée par les porteurs de charges des deux types : les trous et les électrons. La libre circulation des électrons dans l'espace de recouvrement des orbitales  $\pi$  permet la facilité de transport du porteur à l'intérieur de la moléculaire (transport intramoléculaire) tandis que le transport intermoléculaire reste plus délicat. De nombreuses théories ont été développées pour tenter d'expliquer les mécanismes de conduction dans les matériaux organiques moléculaires (polymères et petites molécules). Parmi les mécanismes utilisés on cite :

- ✓ la théorie des bandes qui est une extension du modèle de l'électron libre dans le potentiel d'un réseau cristallin périodique.
- ✓ le modèle de percolation
- ✓ le modèle de sauts de charge « hopping » entre états localisés

La mobilité est un paramètre important dans le transport électronique. La faible mobilité observée dans les semi-conducteurs organiques est le résultat du désordre structural observé dans des matériaux organiques. Par exemple des valeurs de mobilités d'ordre  $10^{-8} \text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$  pour les métallophthalocyanines en films minces ont été déduites, alors que des valeurs plus élevées ont été trouvées pour des cristaux de pentacènes, supérieures à  $1.5 \text{cm}^2/\text{Vs}$ .

Sous l'effet d'un champ électrique élevé, des charges peuvent être injectées dans le matériau à partir de l'électrode et peuvent bouger vers l'intérieur. Ces mécanismes ne dépendent pas seulement de la tension appliquée, mais aussi d'autres facteurs comme la température, la nature du polymère et de l'électrode. D'après Ieda M. [6], l'interface métal-isolant joue un rôle important dans la conduction et est à l'origine de plusieurs phénomènes :

- injection des porteurs ;
- états de surface ;
- réactions électrochimiques ;
- ionisation ;
- courants ohmiques et limitation de la charge d'espace.

Lorsqu'un champ électrique est appliqué à un matériau organique, une énergie supplémentaire est fournie aux charges injectées par l'électrode en plus de leur énergie thermique. Cet apport d'énergie conduit à un abaissement de la hauteur de

barrière. Si l'injection de charges est faible devant la mobilité de ces mêmes charges dans le matériau, alors les courants de conduction seront limités par le phénomène d'injection. Parmi les mécanismes d'injection les plus répandus on a [7]:

- L'effet Schottky (thermoélectronique), avec un passage des électrons par-dessus de la barrière de potentiel.
- L'effet tunnel, avec un passage des électrons à énergie constante [8].
- L'effet tunnel assisté thermiquement, où le passage des électrons s'obtient après un gain d'énergie d'origine thermique. Les deux dernières sont appelées aussi effet Fowler-Nordheim [9].

## II.2 Origine de l'abaissement de la barrière :

En 1997, Ishii et Seki [10] ont montré que le modèle de l'alignement des niveaux du vide à l'interface OSC/Métal était incorrect. On constate généralement un abaissement de la barrière d'énergie entre les orbitales moléculaires d'un S/C organique et le niveau de Fermi de l'électrode métallique. Plusieurs mécanismes ont été proposés pour expliquer cet abaissement de barrière à l'interface OSC/Métal [11].

### II.2.1 Force image :

Quand une charge  $q$  approche une surface métallique d'une distance  $x$ , il apparaît un nuage de polarisation électrique à la surface du métal. Le champ électrique total peut alors être décrit comme celui généré par la charge auquel s'ajoute celui généré par la charge image, qui est une charge de signe opposé ( $-q$ ) située à une distance  $-x$  dans le métal. L'attraction entre les deux charges tend à réduire l'énergie du système quand la distance entre les deux est réduite. Cette force image est associée avec une énergie potentielle image qui correspond à l'énergie potentielle de l'électron se trouvant à la distance  $x$  à partir du métal. Lorsqu'un champ extérieur est appliqué, cette énergie potentielle image a un effet d'abaissement de la barrière

de Schottky. Ainsi pour des valeurs intenses du champ appliqué, la hauteur de barrière de Schottky est considérablement abaissée :

$$E_{im}(x) = [q / 4\pi\epsilon_0\epsilon_r (2x)^2]. \quad (\text{II-5})$$

La quantité de réduction de la barrière de Schottky par suite de l'induction de force image est [12]:

$$\Delta\Phi_{im} = [qE_{max} / 4\pi\epsilon_0\epsilon_r]^{1/2} \quad (\text{II-6})$$

Où  $E_{max}$  est la valeur du champ à la limite de l'interface ( $z=0$ ), lequel est supposé constant en absence de force image [13].

De cette manière, quand une charge est injectée dans un matériau organique neutre depuis une électrode métallique électriquement stabilisée, l'ajout d'un électron dans la LUMO, ou la perte d'un électron dans la HOMO aura tendance à réduire la différence d'énergie entre l'orbitale moléculaire et le niveau de Fermi de l'électrode [14]. Cet effet de force image est principalement mis en évidence dans les matériaux à faible constante diélectrique, comme les OSC ( $\epsilon_r= 1,6$  pour l'Alq3 et  $\epsilon_r=4$  pour les MePc contre 10 pour l' $Al_2O_3$ ), dans lesquels il existe un faible écrantage diélectrique des charges à la surface et permet l'apparition de la charge image.

### II.2.2 Pillow effect :

Quand une molécule est placée à la surface d'un métal, les liaisons pendantes de surface du métal et les orbitales moléculaires du S/C organique se recouvrent. Un réarrangement des charges va survenir, repoussant les orbitales métalliques dans le matériau massif (bulk) et ayant pour conséquence une modification de dipôles en surface et ainsi une réduction du travail de sortie en surface  $\Phi_s$  du métal. Cet effet favorise la réduction de la barrière d'injection entre orbitales moléculaires et niveau de Fermi des électrodes [15].

### II.2.3 Liaisons chimiques ou physiques et échange de charge :

Des interactions entre les unités moléculaires formant le matériau et le métal du contact forment des liaisons fortes (chimisorption) ou beaucoup plus faibles (physisorption). Ces types d'interactions modifient la barrière d'injection [16]. De même la présence de molécules polaires en surface peut modifier la barrière d'injection [17].

### II.3 Courant d'émission thermoïonique :

La jonction Schottky formée entre un semi-conducteur organique et un métal peut livrer d'importants paramètres tel que le coefficient d'idéalité  $n$ , la hauteur de la barrière  $\Phi_b$ , le courant de saturation  $I_0$  et la résistance série  $R_s$  [11]. Sous polarisation directe et pour des tensions de polarisation basses, le courant  $I$  obéit à l'émission thermoïonique. L'effet thermoïonique, également appelé effet Schottky-Richardson, permet aux électrons de l'interface métal-S/C organique ayant une énergie suffisante d'être injectés de l'électrode vers le matériau organique. Cette injection est liée à l'abaissement de la barrière mais aussi à l'énergie des électrons et en particulier à l'énergie thermique d'où son appellation d'effet **thermoïonique** [11]. Le courant dû à cet effet provient des électrons ayant une énergie supérieure à celle de la hauteur de barrière de potentiel. L'émission thermoïonique ou Schottky arrive lorsque les électrons activés thermiquement surmontent la barrière de potentiel intrinsèque ( $\Delta = W - IP$ ), à l'interface et sont injectés dans la bande permise de conduction (Exemple la bande de valence pour les trous) comme illustré à la Figure(II-1) Ce type d'émission thermoïonique est l'un des mécanismes les plus souvent observés dans la conduction des matériaux organiques à des températures relativement élevées [18,19].

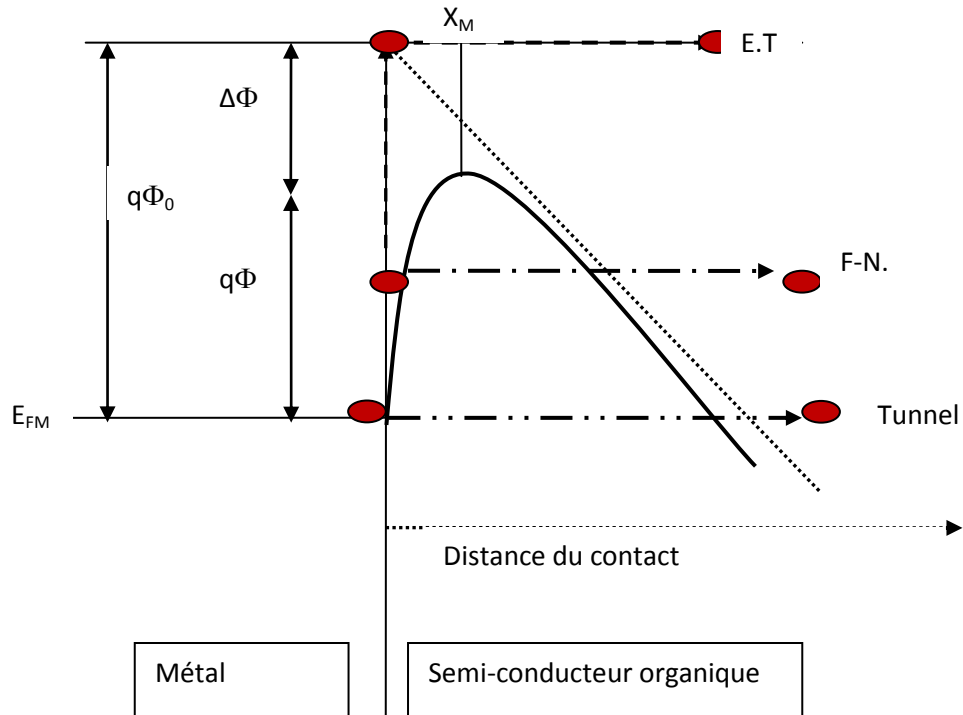


Figure (II-1): Représentation des effets : Emission thermoionique (E.T) ; Fowler-Nordheim (F-N) ; Tunneling (Tunnel) .

Sa validité repose sur le respect des hypothèses suivantes [20]:

- la hauteur de barrière d'énergie doit être grande devant  $kT$ .
- les électrons à l'interface du semi-conducteur sont en équilibre thermique avec ceux du volume.
- le flux du courant n'affecte pas l'équilibre.

L'équation générale décrivant la variation  $I(V)$  est donnée par Sze et al [11]:

$$I = I_0 \exp [(qV / nkT)] \quad (\text{II-7})$$

Le courant de saturation  $I_0$  peut être exprimé par la relation:

$$I_0 = AA^* \exp (- q \Phi_b / kT) \quad (\text{II-8})$$

Avec :  $A$  surface effective de la jonction,  $\Phi_b$  hauteur de la barrière de Schottky et  $A^*$  la constante effective de Richardson.

La hauteur de la barrière de Schottky,  $\Phi_b$  est obtenue à partir de l'équation donnant le courant de saturation  $I_0$ :

$$q\Phi_b = kT \ln(AA^*T^2/I_0) \quad (\text{II-9})$$

Le facteur d'idéalité  $n$  est donnée par la relation ;

$$n = (qV/kT) (dI/d(LnI)) \quad (\text{II-10})$$

En l'absence de toute polarisation, le courant résultant est nul de sorte que chacun des courants thermoïoniques s'écrit :

$$j_{m \rightarrow sc} = j_{sc \rightarrow m} = A^*T^2 e^{-q\Phi_b/KT} \quad (\text{II-11})$$

Où  $A^*$  est la constante de Richardson donné par :

$$A^* = \frac{4\pi q m_e k^2}{h^3} \quad (\text{II-12})$$

Et  $\Phi_b$  est la barrière de potentiel

donné par :

$$q\Phi_b = q\Phi_m - q\chi \quad (\text{II-13})$$

Avec :

$$q\Phi_p = E_C - E_{Fn} \quad (\text{II-14})$$

Polarisons la structure par une tension  $V_m - V_{sc} = V$  (polarisation directe).

La barrière (métal-SC) est inchangée, le courant  $j_{m \rightarrow sc}$  est donc inchangé.

La barrière (SC-métal) devient  $(qV_d - V)$  le courant  $j_{sc \rightarrow m}$  (courant résultant) est donnée par :

$$j = j_{sc \rightarrow m} - j_{m \rightarrow sc} \quad (\text{II-15})$$

$$j = j_s (e^{qV/KT} - 1) \quad (\text{II-16})$$

$$j_s = qN_d(kT/2\pi m_e)^{1/2} e^{-qV_d/kT} \quad (\text{II-17})$$

Pour  $V \gg kT/q$  le sens passant correspond à une polarisation positive du métal par rapport au SC. Pour  $V < 0$ ,  $j = -j_s$ ,  $j_s$  est le courant de saturation

Dans le cas pratique il faut tenir compte de la surface active (**A**) de la diode et d'une résistance série  $R_S$ . Il faut donc remplacer l'équation précédente par :

$$j = j_s(e^{qV - R_S I / \eta kT} - 1) \quad (\text{II-18})$$

En analysant la courbe expérimentale courant tension, il est donc possible de trouver  $I_0$ ,  $R_S$ ,  $\eta$ , et par conséquent  $\Phi_B$ , pour autant que la surface **A** de la diode soit connue.

#### II.4 Effet Schottky :

L'effet SCHOTTKY se traduit par une réduction de la hauteur de la barrière de potentiel à la surface accompagnée d'une diminution de sa largeur sous l'effet du champ électrique extérieur [21].

En considérant la théorie de Schottky la hauteur de la barrière dépend seulement du travail de sortie du métal  $\Phi_m$  et de l'affinité électronique du semi conducteur  $\chi_{s/c}$  et elle est indépendante du taux et de la nature du dopant. La hauteur de barrière que doit franchir un porteur issu de l'électrode métallique est déterminé par trois facteurs:

- la hauteur de barrière, en l'absence de champ appliqué.
- le champ électrique extérieur, appliqué au système.
- l'énergie liée à la force image [22].

Donc on peut faire varier la hauteur de la barrière métal-semi-conducteur simplement par le choix d'un métal de contact approprié

Par contre la densité de courant  $J$  à travers une jonction métal –semi-conducteur est fonction de la tension appliquée  $V$ , de la hauteur de la barrière  $\phi_B$  et de la densité de dopage  $N_D$ .

$$J = f(V_a, \phi_B, N_A, N_D) \quad (\text{II-19})$$

Dans la réalité la hauteur de la barrière de Schottky est affectée par un abaissement de hauteur induite par effet image. Lorsqu'un électron de charge  $-q$  est émis par le métal à une distance  $x$ , il induit une charge positive  $+q$  sur la surface de ce dernier. La force exercée par le matériau sur l'électron à la distance  $x$  est équivalente à la force d'attraction qui existe entre un électron et une charge fictive, appelée charge image  $+q$  à la distance  $-x$  dans le métal. Cette force est appelée force image  $F(x)$  et elle est exprimée par [23]:

$$F_{e-i} = \frac{-q^2}{4 \epsilon_0 \epsilon_r (2x^2)} \quad (\text{II-20})$$

Le potentiel est donné par :

$$-V(x) = + \int_x^\infty E dx = \frac{-q}{16 \pi \epsilon_0 \epsilon_r x} \quad (\text{II-21})$$

En posant que  $V(x)=0$ , l'énergie potentiel est de  $-q V(x)$  (fig....)

Lorsque le matériau est soumis à un champ électrique  $\vec{E}$ ; le potentiel modifié est

$$\text{donné par : } -V(x) = \frac{-q}{16 \pi \epsilon_0 \epsilon_r x} - E(x) \quad (\text{II-22})$$

L'énergie de l'électron incluant l'effet du champ  $\vec{E} = \text{cste}$  Figure (II.2)

Le pic de la hauteur de la barrière est maintenant abaissé ( $\equiv$  l'effet Schottky) par une quantité égale à la hauteur induite par force image ( $\Delta\phi$ ).  $\Delta\phi$  et  $X_m$  peuvent être déterminés à partir de :

$$\frac{d}{dx}(q\phi(x)) = 0$$

$$\Delta\phi = \left(\frac{qE}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r}\right)^{\frac{1}{2}} \quad \text{et} \quad X_m = \left(\frac{q}{16\pi\epsilon_0\epsilon_r E}\right)^{\frac{1}{2}}$$

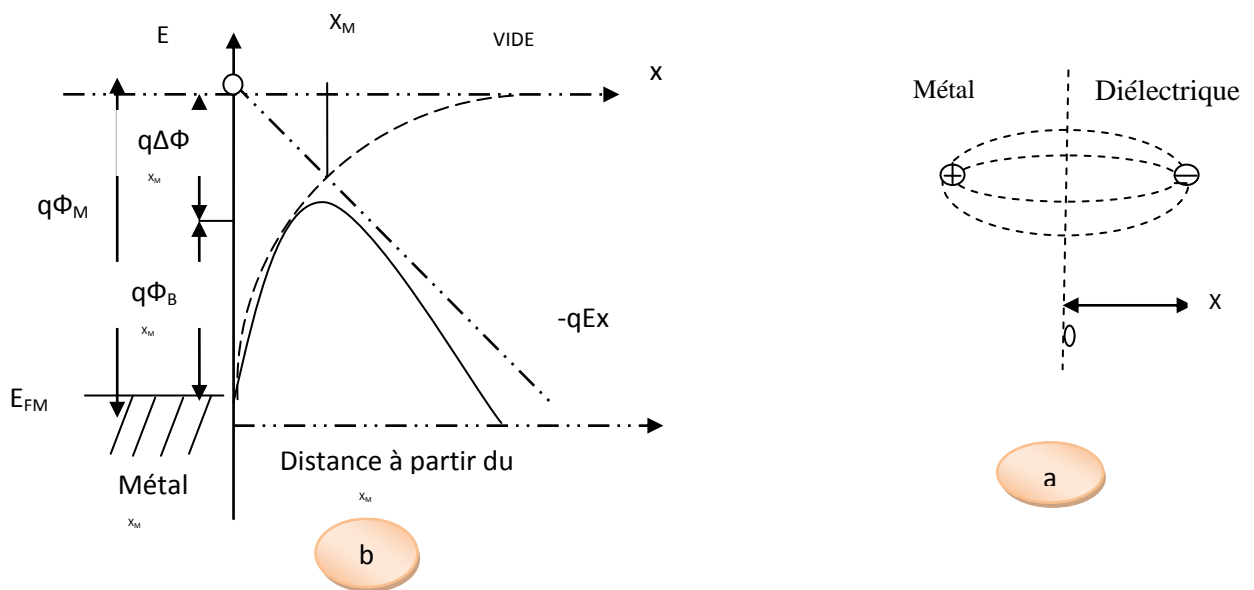


Figure (II.2) : Abaissement de la hauteur de la barrière par effet image.

Ce processus implique qu'un électron excité thermiquement traverse le maximum du potentiel électrostatique modifié par le potentiel coulombien de la charge image. On peut représenter ce processus d'injection d'électron à partir du métal vers le semi-conducteur par le schéma de la figure (II.2) [24].

En réalité, l'effet de  $\Delta$ , ( $\Delta = W - IP$ ), est modifiée par les contributions du potentiel de champ électrique externe et du potentiel de charge d'image.

L'effet Schottky, également appelé effet thermoélectronique, est l'injection de charges dans le matériau par passage au dessus de la barrière de potentiel que

représente l'interface. L'application d'un champ électrique va abaisser la barrière de potentiel et donc favoriser ce type d'injection. La hauteur de barrière s'exprime alors par :

$$\varphi = \varphi_0 - \beta_S \sqrt{E} \quad (\text{II-24})$$

$\beta_S$  est la constante de Schottky, sa valeur dépend du matériau diélectrique considéré et est calculée selon l'équation :

$$\beta_S = q^3 / (4\pi\epsilon_r\epsilon_0)^{1/2} \quad (\text{II-25})$$

La densité de courant électrique d'un tel mécanisme (Richardson Schottky) est très sensible à la température et est donnée par l'équation :

$$J = A T^2 \exp [(\varphi_0 - \beta_S \sqrt{E}) / k_B T] \quad (\text{II-26})$$

Dans cette équation, **A** est la constante de Richardson-Schottky et vaut  $120 \text{ A.cm}^{-2}$ .

## II.5 Effet tunnel :

En accordant la physique classique, lorsque l'énergie des électrons incidents est plus faible que la barrière de potentielle, les électrons seront réfléchis. Cependant en mécanique quantique on traite ce problème en considérant l'électron comme une particule ondulatoire et il pourra passer à travers la barrière lorsque cette dernière est assez faible (<30A). Ainsi la probabilité de trouver un électron de l'autre coté de la barrière n'est nulle : c'est l'effet Tunnel [25]

La conduction par effet tunnel est caractérisée par le passage à travers la barrière des porteurs par effets quanto-mécaniques lorsque leur énergie n'est pas suffisante pour pouvoir la sauter et lorsqu'elle est suffisamment mince pour se laisser traverser. Ce mécanisme, également appelé effet Fowler-Nordheim, traduit le passage des charges directement à travers la barrière de potentiel. [26], [27] [28] [29].

L'injection de type Fowler-Nordheim ne devient significative que pour des champs élevés ( $10^9 \text{ V.m}^{-1}$ ), dans ce cas l'épaisseur de la barrière de potentiel est très fine.

La quantité d'électrons à transiter par unité de temps dépend essentiellement de la forme de la barrière et de la quantité d'états disponibles dans les orbitales d'arrivée.

Dans ce modèle, on ignore le potentielle image et on suppose que l'électron se trouvant dans le niveau de Fermi du métal traverse directement la barrière de potentiel établie par la barrière d'énergie interfaciale et le potentiel appliqué [30].

Plusieurs types de transport par effet tunnel existent parmi les plus intéressants on peut citer :

- l'émission par effet de champ ou effet tunnel pur (FE).
- l'émission thermoïonique assistée par effet de champ (TFE)

La différence fondamentale entre les deux mécanismes d'émission par effet de champ (TFE) et par effet thermoïonique assisté par effet de champ (FE) réside dans l'influence de la température sur leur probabilité respective [31]

Un tel mécanisme est quasiment indépendant de la température ; la densité de courant peut donc s'exprimer seulement en fonction du champ appliqué et de la hauteur de barrière par l'équation [32] :

$$J = A E^2 \exp ( - B / E ) \quad (\text{II-27})$$

Avec :

$$A = q^3 / (8\pi h \varphi_0), \quad \text{et} \quad B = 8 \pi [(2m)^{1/2} \varphi_0^{3/2}] / 3 h k . ) .$$

L'effet de la température est négligeable sur ce mécanisme ; de ce fait, il est généralement observé aux très basses températures et/ou aux champs très élevés. Généralement, direct tunneling est plus dominant sur des films d'épaisseur inférieure à 30 Å [33], par contre F-N tunneling est dominant sur des films d'épaisseurs plus élevées.

## II.6 Effet Poole-Frenkel:

Ce mécanisme de conduction en volume décrit le déplacement des porteurs de conduction qui peuvent être piégés à la profondeur  $\Phi_0$ . Cependant ce porteur peut également être dépiégé lorsqu'il reçoit une énergie suffisante lui permettant de franchir la barrière de potentielle  $\Phi$ . L'effet de champ électrique favorise ce dépiégeage grâce à l'abaissement de la hauteur d'une quantité :  $\Delta\Phi = \Phi_0 - \Phi$ .

Le mécanisme de Poole-Frenkel en volume est l'analogue de l'injection de Schottky à l'interface métal-isolant. Ce mécanisme tient compte du possible piégeage et dépiégeage des porteurs de charges par activation thermique. Contrairement au phénomène de Schottky, où la barrière d'injection est diminuée par la charge présente dans le diélectrique, le mécanisme de Poole-Frenkel est basé sur la diminution de la hauteur de la barrière de potentiel à franchir grâce à l'application d'un champ électrique [34]. L'énergie potentielle de Coulomb peut être réduite par l'application d'un champ électrique à travers le film organique. La réduction de cette barrière favorise le dépiégeage des électrons et augmente la conduction.

Le modèle de Poole- Frenkle est basé sur l'excitation thermique au-dessus d'une barrière abaissée par un champ dans des bandes. Il s'applique pour les états donneurs (ou accepteurs) profonds dans les isolants ayant des gaps larges [24], [25].

Le maximum de la barrière se produit à une distance de l'emplacement qui est beaucoup plus grand que la longueur de dispersion de telle manière que l'électron considéré n'ait une probabilité forte à être thermaliser par des collisions avant qu'il ait surmonté la barrière. D'autre part, la pente observée dans la courbe du courant est réellement plus petite que prévue et le phénomène de saturation observé au champ faible n'est pas expliqué. Les défauts structuraux créent des états de surface situés aux queues de bandes permises qui forment des pièges pour les porteurs de charges libres. Ces pièges restrictifient le courant par le processus de capteur-émission. La densité du courant de Poole-Frenkle est donnée par:

$$J_{PF} = J_0 \exp(-(\Delta\Phi / 2KT) \exp[(q/KT) (qE/4\pi\epsilon)^{1/2}]). \quad (II-28)$$

où  $\Delta\Phi$  est la hauteur de la barrière, et  $J_0$  est la densité de courant à  $T=0^\circ\text{k}$ .

Ce mécanisme décrit le déplacement des porteurs se trouvant dans la bande de conduction et pouvant être piégés. Un porteur issu de la bande de conduction peut donc être piégé à la profondeur  $\phi_0$ . Ce porteur peut se dépiéger en acquérant une énergie thermique  $k_B T$  permettant de passer au-dessus de la barrière. L'effet du champ électrique facilite ce dépiégeage du fait de l'abaissement de la barrière d'une quantité :

$$\Delta\phi = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_x} - eE_x \quad (II-29)$$

Cet abaissement présente un maximum au point:

$$X_m = \sqrt{\frac{e}{4\pi\epsilon E}} \quad (\text{II-30})$$

La barrière énergétique maximale  $E_{bm}$  que doit franchir l'électron pour passer dans la bande de conduction est donné par l'expression:

$$E_{bm} = e\phi - \Delta\phi = e\phi - \sqrt{\frac{e^3 E}{\pi\epsilon}} \quad (\text{II-31})$$

L'effet Poole-Frenkel est défini comme étant l'abaissement de la barrière de potentiel dû à l'interaction électron-piège et au champ appliqué. Cet effet est donc analogue à celui de l'effet Schottky, sauf que ce dernier se produit dans le volume du matériau à étudier. Il est par conséquent intéressant de faire une étude comparative entre les deux mécanismes.

La force d'attraction à l'origine de ces deux effets est due à l'interaction coulombienne entre un électron et une charge positive [42].

La charge est fixe dans le cas de Poole-Frenkel et mobile dans le cas de Schottky ce qui entraîne un abaissement de la barrière de potentiel deux fois plus grand pour Poole-Frenkel.

$$\Delta\phi_0 - \phi = \beta_{PF} E^{1/2} \quad (\text{II-32})$$

Où  $\beta_{PF}$  est la constante de Poole-Frenkel qui s'exprime par :

$$\beta_{PF} = (q^3 / \pi\epsilon_r\epsilon_0)^{1/2} = 2\beta_S. \quad (\text{II-33})$$

La densité de courant en fonction du champ électrique s'exprime alors par :

$$J = J_0 \exp [(\phi_0 - \beta_{PF} \sqrt{E}) / k_B T]. \quad (\text{II-34})$$

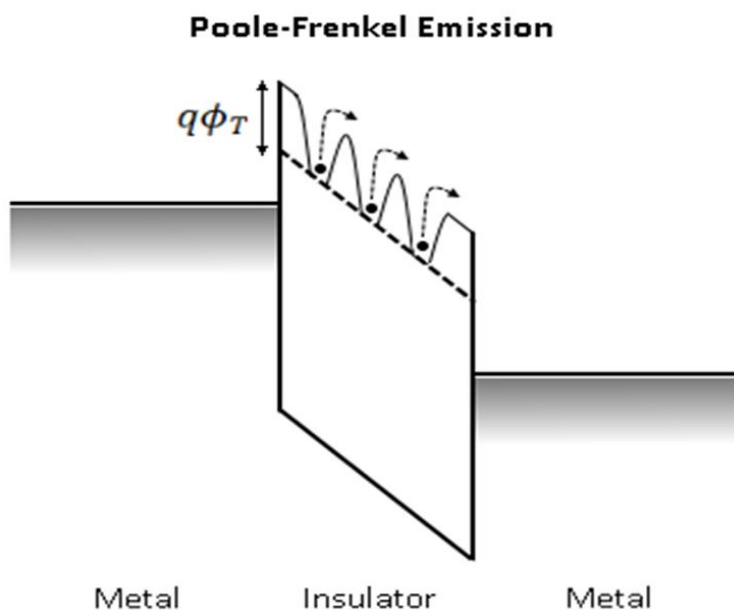


Figure ((II-3) Schematic energy band diagram of Poole-Frenkle emission

### II.7 Courant limité par charges d'espace (SCLC) :

Pour les semi-conducteurs à faible mobilité, les porteurs se déplaceront lentement à cause de ces collisions, le courant sera alors principalement limité par le transport dans le volume du semi-conducteur. Dans un matériau organique le courant est souvent considéré comme étant limité par « la charge d'espace », causée par l'injection d'électrons à partir d'un contact ohmique [51]. Nous pourrions déterminer les propriétés électriques des matériaux organiques en films minces (exemple : films minces de metallophthalocyanines) par l'utilisation de la théorie de courant limité par charge d'espace « SCLC » pour les mesures en polarisation directe en prenant des électrodes injectantes. Le régime SCLC décrit l'évolution de la densité de courant lorsque les charges injectées sont plus importantes que les charges intrinsèques. La relation densité de courant-tension va dépendre de la répartition énergétique et de la densité des pièges.

L'analyse de la densité de courant en fonction de la tension sera faite en considérant certaines hypothèses :

- ❖ Flux de courant unipolaire (les porteurs de charges sont injectés à partir de l'électrode placée en  $x = 0$  et collectés à l'anode en position  $x = L$ ).
- ❖ contacts ohmiques : Le champ est nul au niveau du contact injecteur :  $E(0)=0$ , ce qui revient à considérer la concentration de porteurs infinie en cette position.
- ❖ mobilité des porteurs de charges indépendante de l'intensité du champ électrique appliqué.
- ❖ diffusion à l'intérieur du bulk négligeable.
- ❖ Seuls les porteurs participant à la conduction sont pris en compte dans l'équation de Poisson.

Les courbes caractéristiques  $\text{Log}(J) - \text{Log}(V)$  présentent quatre régions de pentes différentes (marquées AB, BC, CD et DE), ce qui implique que la variation de la densité de courant en fonction de la variation de la tension est de type  $(I \propto V^n)$ , où  $n$  est la valeur de la pente de la courbe :

#### **i/ Basses tensions appliquées (section AB) : régime de faible injection :**

la pente avoisine l'unité indiquant une conduction ohmique. Les caractéristiques ( $J-V$ ) suivent la loi d'ohm :

$$J = qp(x)\mu_p V/l \quad (\text{II-35})$$

ce qui implique que la densité de porteurs libres générés thermiquement ( $p_0$ ) à l'intérieur du film est plus grande que les porteurs injectés [32]. Ce mode ohmique prend place dans un 'état électriquement quasi neutre correspondant à la situation où les centres de piègeages sont remplis à faible injection. Lorsqu'on augmente la tension de polarisation un excès de charges est injecté.

**ii/ régime SCLC reflétant les différents régimes d'injection de charges où la pente  $n \geq 2$ .**

Dans cette région on distingue trois régimes différents dans l'évolution de la densité de courant avec la variation de la tension de polarisation laquelle dépend de la répartition énergétique et de la densité des pièges. Dans un semi-conducteur, il peut exister des états autorisés dans le gap. Cela peut provenir de la présence de défauts ou d'impuretés. Ces pièges peuvent alors capturer des porteurs et on peut considérer qu'ils sont immobiles et ne participent pas au transport de porteurs. On distingue alors deux types de pièges, les pièges accepteurs (chargés négativement) et pièges donneurs (chargés positivement). Pour des tensions de polarisation grandes la densité de charge injecté dépasse celle thermiquement activée  $p_0$ , le matériau contient alors une charge d'espace qui détermine le champ électrique interne et le courant.

Le courant est limité par charge d'espace « SCLC » où on peut distinguer trois régimes :

**a/ Pour des tensions relativement faibles:** dans le régime SCLC les porteurs de charges sont injectés et le courant est réduit par un facteur de piégeage  $\Theta$ , qui représente le rapport entre le nombre de charges libres et total introduit dans le cristal:

$$\Theta = n_f / n_{\text{tot}} = n_f / (n_f + n_t) \quad (\text{II-36})$$

Où  $n_f$  and  $n_t$  représentent les densités de charges libres et piégés, respectivement, et  $n_{\text{tot}}$  représente la densité de charges totale.

Lors de la transition de la valeur ohmique à la région limitée par charge d'espace, le temps de transit du porteur ( $\tau_c$ ) à  $V_{tr}$  (la tension minimale requise pour la transition) devient égal au temps de relaxation diélectrique ( $\tau_d$ ) [2].

[2] M. A. Lambert and P. Mark, *Current Injection in Solids*, Academic Press, New York, NY, USA, 1970.

$$\tau_c = (d^2 / \mu \theta V_{tr}) \quad (\text{II-37})$$

$$\tau_d = (\epsilon / qn\mu\theta) \quad (\text{II-38})$$

Par conséquent, pour  $\tau_c \cong \tau_d$  on peut extraire la tension de transition de  $V_{tr}$ :

b/ La valeur du facteur de piégeage  $\theta$  peut être évaluée expérimentalement par le rapport :

**$(I_1 / I_2) = (\text{courant au début de zone II "SCLC où } n=2\text{'}) / (\text{courant à la fin de la zone II})$ .**

Dans cette région, le nombre de porteurs injectés dans l'échantillon va dépasser le nombre d'accepteur de charge dans l'échantillon qui à son tour formera un espace de charge afin de limiter le flux de courant

. Lorsque la tension appliquée est augmentée, les pentes dans la région III deviennent plus abrupte  **$n= 6$** .

Un tel comportement est en accord avec les caractéristiques d'un courant limité par charge d'espace piégé (TCLC).

Dans cette région, le courant,  **$I$**  est contrôlé par une distribution exponentielle des niveaux de pièges où les sites de piégeage commencent à être remplis par des électrons. Dans la zone IV, le courant est à nouveau fonction de  $V^2$  où  $n=2$  et est

donné par la loi de Child:  $J = (9/8) (\mu\epsilon) (V^2 / d^3)$  (II-39)

En considérant un diélectrique sans pièges et une mobilité de porteur de charge  $\mu$  indépendante du champ électrique, la densité de courant limité par la charge d'espace (SCLC) suit la loi de Child <sup>[14]</sup> :

$$J = \frac{9\varepsilon_0\varepsilon_r\mu p_0 V^2}{8d^3}$$

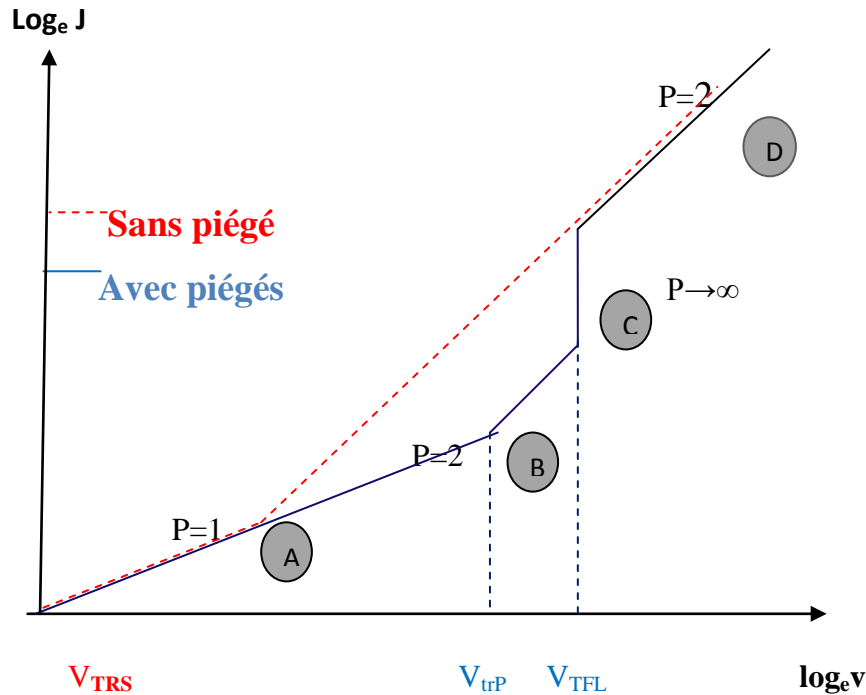


Figure ((II-4) Caractéristiques Courant-tension du phénomène SCLC [Barnikas 83].

## II.8 Bulk-limited transport : Cas où la densité de pièges est faible:

Lorsque le travail de sortie du métal  $\Phi_m$  est supérieur à celui du semi-conducteur organique type p) la jonction ainsi réalisée est injectante (Ohmique). Autrement on peut considérer ce contact comme étant un réservoir de porteurs de charges et l'injection de porteurs à partir du métal vers le semi-conducteur sera d'autant plus facile lorsque le travail de sortie du métal sera plus grand. Dans ce cas le nombre de porteurs dans le bulk est augmenté et le transport de charge sera dominé par le bulk. Lorsque les charges injectées changent la configuration du champ électrique à l'intérieur du matériau, le transport devient limitée par charge d'espace. Dans ce cas, les courbes caractéristiques de la densité de courant – tension,  $J(V)$ , sont linéaires si le champ  $E$  dominant dans le dispositif est celui dû à la polarisation

appliquée. Pour des tensions de polarisation faibles, la densité de charges injectées est faible et par conséquent une densité de courant faible, par contre pour des tensions de polarisation élevées, une concentration significative de porteurs de charges injectés dans le bulk produise par dispersion sur les différents défauts une réponse non-linéaire des caractéristiques densités de courant-tension  $J(V)$ . Souvent, l'effet de charge d'espace s'installe facilement dans des matériaux désordonnés de grandes résistivités et de faibles mobilités tels que les semi-conducteurs organiques. Dans de tels matériaux, le déplacement du porteur est lié aux nombres d'états localisés et aux valeurs énergétiques de ces états. Cependant, de façon réaliste, les impuretés, les défauts de structures et autres sont fréquemment observés dans de nombreux matériaux organiques, créant des états d'énergie de piégeage dans la bande interdite peu profonds ou profonds au-dessous du niveau d'énergie de transport [4]. Afin de suivre la réponse de la densité de courant à la tension de polarisation  $J(V)$  à travers le bulk et chercher une relation densité de courant-tension opérant dans le régime 'SCLC', nous pouvons utiliser la densité de courant d'entraînement donnée par:

$$J = q\mu_p\rho(x) E(x) \quad (\text{II-41})$$

et l'équation de Poisson :

$$(dE/dx)(\epsilon_r\epsilon_0/q) = \rho(x) \quad (\text{II-42})$$

pour arriver à:

$$J = \mu_p\epsilon_r\epsilon_0E(x) (dE/dx) \quad (\text{II-43})$$

où  $\mu_p$  est la mobilité définie comme la constante de proportionnalité dans la relation entre le champ électrique appliqué,  $E$ , et la vitesse de dérive des porteurs,  $v$ , donnée à  $v = \mu_p E$ ,  $q$  est la charge de l'électron,  $\rho(x)$  est la densité de porteurs

locale,  $\epsilon_r$  est la constante diélectrique du matériau semi-conducteur et  $\epsilon_0$  est la permittivité de l'espace libre.

L'intégration donne :

$$J x = (\mu_p \epsilon_r \epsilon_0) [(E^2(x) - E^2(0))] / 2 \quad (\text{II-44})$$

Pour les contacts ohmiques, le champ électrique à l'interface ( $x=0$ ) doit être égal à zéro,  $E(0) = 0$ ; alors :

$$E(x) = (2Jx / \mu_p \epsilon_r \epsilon_0)^{1/2}. \quad (\text{II-45})$$

Utilisons :

$$V = \int_0^L E(x) dx, \quad (\text{II-46})$$

nous arrivons à:

$$J = (9/8) \mu_p \epsilon_r \epsilon_0 (V^2 / L^3) \quad (\text{II-47})$$

Cette dernière relation montre que le courant augmente quadratiquement avec la tension dans le régime de charge d'espace. Cette relation est appelée la loi de Child, et elle est dominante dans les matériaux où la présence de pièges et de défauts d'états sont faibles.

### II.9 Analyse du cas où la mobilité est dépendante du champ électrique $E$ :

Généralement, la conduction dans les matériaux organiques est de type P (conduction par trous). Ainsi, l'expression de la densité de courant s'écrit :

$$J = ePv \quad (\text{II-48})$$

Où  $v = \mu E$  et  $P$  est la concentration de porteurs libres.

Ou bien 
$$J = eP\mu E \quad (\text{II-49})$$

Souvent la dépendance entre la mobilité  $\mu$  dans les matériaux organique et le champ

électrique appliqué

$E_{app}$  s'exprime par la relation :

$$\mu(E) = \mu_0 e^{\gamma\sqrt{E}}$$

(II-50)

Et l'expression de la densité de la densité de courant  $J$  s'écrit :

$$J = Pe\mu(E)E \quad (\text{II-51})$$

Comme l'intensité du champ est fonction de la distance du contact métallique (cathode), l'équation précédente s'écrit comme :

$$J = Pe\mu(E(x))E(x) \quad (\text{II-52})$$

A partir de l'équation de Poisson, la densité de porteurs de charges (trous) à une distance  $x$  du contact injectant est donnée par :

$$P(x) = \frac{\varepsilon dE}{e dx} \quad (\text{II-53})$$

Avec :  $\varepsilon = \varepsilon_0 \varepsilon_r$  la permittivité du matériau organique ;  $e$  la charge électrique de l'électron.

A partir des équations précédentes, l'expression de la densité de courant en fonction de la profondeur s'écrit :

$$J dx = \varepsilon_0 \varepsilon_r \mu_0 e^{\gamma \sqrt{E(x)}} E(x) dE(x) \quad (\text{II-54})$$

Ainsi:

$$dx = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r \mu_0}{J} e^{\gamma \sqrt{E(x)}} E(x) dE(x) \quad (\text{II-55})$$

Pour une couche donnée de largeur  $d$ , la densité de courant reste constante et l'intégrale de l'expression précédente (à l'intérieure de cette couche) s'écrit sous la forme suivante :

$$d = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r \mu_0}{J} \int_0^{E_L} e^{\gamma \sqrt{E(x)}} E(x) dE(x) \quad (\text{II-56})$$

Avec  $d$  : épaisseur du film organique.

La relation entre le potentiel électrique  $V(\mathbf{x})$  et le champ électrique appliqué  $E_{app}$  à une distance  $\mathbf{x}$  à l'intérieur de la couche est donnée par la relation de Gauss :

$$V = - \int E(x) dx \quad (\text{II-57})$$

$V = V_{app} - V_{built}$  avec  $V_{built}$  le potentiel de contact pour  $V_{app} = 0$ .

A partir de l'expression donnant  $d$ , l'expression du potentiel électrique  $V(\mathbf{x})$  s'écrit :

$$V(x) = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r \mu_0}{J} \int_0^{E_L} e^{\gamma \sqrt{E}} E^2 dE \quad (\text{II-58})$$

La résolution des équations précédentes peut se faire par plusieurs méthodes (changement de variable ; introduction de la fonction gamma ; combinaison linéaire ...etc.)

Nous, nous avons choisi le calcul de l'intégral en utilisant des changements de variable

On pose :

$$y = \gamma \sqrt{E} \text{ alors } dy = \gamma \frac{dE}{2\sqrt{E}} \quad (\text{II-59})$$

Ce qui donne ;

$$dE = \frac{2\sqrt{E}}{\gamma} dy \text{ et } \sqrt{E} = \frac{y}{\gamma} \Rightarrow E = \frac{y^2}{\gamma^2} \Rightarrow dE = \frac{2y}{\gamma^2} dy \quad (\text{II-60})$$

En introduisant ces changements de variable, on obtient :

$$I_1 = \frac{2}{\gamma^4} \int_0^{y_L} y^3 e^y dy \quad (\text{II-61})$$

$$I_2 = \frac{2}{\gamma^6} \int_0^{y_L} y^5 e^{y_L} dy \quad (\text{II-62})$$

Après intégration par partie et développement exponentiel de Taylor, on trouve les expressions de  $\mathbf{d}$  et  $\mathbf{V}$  en fonction du champ électrique  $E_L$  sous la forme :

$$\mathbf{d} = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r \mu_0}{J} E_L^2 \quad (\text{II-63})$$

$$\mathbf{V} = -\frac{2}{3} \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r \mu_0}{J} E_L^3 \quad (\text{II-64})$$

Dans le cas où la mobilité est indépendante du champ appliqué ( $\mathbf{v}=0$ ) les expressions de  $\mathbf{d}$  et de  $\mathbf{V}$  s'écrivent sous la forme :

$$d = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r \mu_0}{2J} E_L^2 V = -\frac{1}{3} \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r \mu_0}{J} E_L^3 \quad (\text{II-65})$$

L'expression générale de la densité de courant  $\mathbf{J}$  en fonction de la tension  $\mathbf{V}$  et l'épaisseur de la couche  $d$  s'écrit comme :

$$J = \frac{9}{8} \varepsilon_0 \varepsilon_r \mu_0 \frac{V^2}{d^3} \quad (\text{II-66})$$

## II.10 Sauts entre états localisés:

La présence de défauts et de structure non cristallines (structure amorphe) dans les matériaux organiques conduit à la formation d'états localisés. Dans ce cas le porteur de charge se déplace par sauts entre états localisés en surmontant la différence d'énergie entre états. Dans les matériaux organiques amorphes le transport de porteur de charge est fortement lié à la distance de saut aussi bien qu'à l'énergie de distribution des états. Les porteurs injectés dans le bulk sont piégés dans des états localisés dans la bande interdite qui peuvent être profonds si leur énergie est proche du milieu de la bande interdite ou peu profonds s'ils sont localisés proche des bandes permises (proche de quelques  $KT$  de  $E_c$  ou  $E_v$ ).

Sous l'influence du champ électrique, le porteur de charge se déplace d'un site de piégeage à un autre site de piégeage à cause de la présence de défauts dans le bulk du matériau. Ainsi la mobilité du porteur est fonction de la concentration, de la profondeur et du taux de remplissage des sites de piégeages. En réalité, ces processus limitent la vitesse de déplacement du porteur, où à chaque étape, le porteur de charge doit surmonter la barrière d'énergie activée thermiquement, de sorte que la mobilité devienne proportionnelle à l'énergie d'activation [4]:

$$\mu \propto \exp(-E_A / k_B T) \quad (\text{II-67})$$

où  $E_A$  est l'énergie d'activation, et  $k_B$  est la constante de Boltzmann.

Donc, le porteur est initialement localisé à un site d'énergie particulier  $i$ , confinée à l'intérieur de puits de potentiel peu profonds ou profonds. Lorsque le porteur reçoit assez d'énergie thermique pour surmonter la barrière de potentiel, il saute par dessus la barrière à un site voisin,  $j$ . Ce type de transport assisté thermiquement est le mécanisme de conduction le plus prépondérant dans les matériaux semi-conducteurs organiques.

Deux mécanismes de transfert de charge entre états localisés sont représentatifs du saut d'un porteur de charge d'un état localisé à un autre état localisé lorsque le porteur piégé dans un état localisé absorbe un photon et saute au site permis suivant. La probabilité d'absorber un phonon (gain d'énergie) pour surmonter la barrière sauter par dessus l'énergie.

#### **b/ Effet tunnel direct entre les 2 états :**

Il prend place entre deux états localisés si leur recouvrement des fonctions d'ondes électroniques est effectif. La probabilité de « tunneling » entre les deux états peut être donnée par :

$$v_0 \exp(-2\gamma R_{ij}) \quad (\text{II-68})$$

avec  $v_0$  la fréquence de saut,  $\gamma$  inverse de la distance,  $R_{ij}$  la distance entre deux états localisés et  $E_{i(j)}$  l'énergie du site  $i(j)$ .

**REFERENCES:**

- [1] M. Pope, and C. E. Swenberg, *Electronic Processes in Organic Crystals and Polymers*, Oxford University Press, New York (1999).
- [2] Stephane Altazin, *Caracterisation et modelisation de la diode organique*, Thèse Université de Grenoble, 2011.
- [3] Y. C. Cheng, R. J. Silbey, D. A. da Silva Filho, J. P. Calbert, J. Cornil, and J.-L. Brédas, *J. Chem. Phys.* 118, 3764 (2003)
- [4] N. W. Ashcroft, and N. D. Mermin, *Solid state physics* (Saunders College Publishing, 1979).
- [5] J. M. Shaw, and P. F. Seidler, *IBM J. Res.& Dev.* 45, 3 (2001).
- [6] M. Ieda, "Electrical Conduction and Carrier Traps in Polymeric Materials," *Electrical Insulation, IEEE Transactions on*, vol. EI-19, pp. 162-178, 1984.
- [7] H. Bentarzi, *Transport in metal/oxide/Semiconductors structures*, Engineering Materials, Springer, 2011.
- [8] S. Zafar, Q. Liu, E. A. Irene, *J. Vac. Scie. Techn.*, A13, 1995, 45.
- [9] A. Scarpa, A. Paccagnella, G. Ghinidi, *Sol. Stat. Elect.*, 41, 1997, 935.
- [10] H. Ishii, K. Sugiyama, E. Ito, and K. Seki, *Adv. Mat.* 11, 605 (1999).
- [11] Sze, S. M., "Metal-Semiconductor Contacts," in *Physics of Semiconductor Devices*, (Publishers: J Wiley & Sons, Singapore), 2nd Edition (1981) 250.
- [12] Bonnaud O, *Physique des Solides, des Semi-conducteurs et Dispositifs*, Université de Rennes, 2003.
- [13] WUDYALEW WONDMAGEGN, *thèse Doctor of Philosophy*, New Mexico State University, Las Cruces, New Mexico, 2007.
- [14] G. Heimel and J. L. Bredas, *Nature Nanotechnology* 8, (2013), 230.
- [15] H. Vasquez, Y. J. Dappe, J. Ortega and F. Flores, *J. Chem. Phys.* 126, (2007), 144703.

- [16] X. Crispin, V. Geskin, A. Crispin, J. Cornil, R. Lazzaroni and J. L. Bredas, *J. A. M. S.*, **124**, (2002), 8131.
- [17] J. Krüger, U. Bach, and A. Khan, *Adv. Mat.*, **12**, (2000), 447.
- [18]. Yu, S.M.; Guan, X.M.; Wong, H.S.P. *Appl. Phys. Lett.* 2011, doi:10.1063/1.3624472.
- [19]. Chiu, F.C. *Adv. Mater. Sci. Eng.* 2014, doi:10.1155/2014/578168.
- [20] Morrison D.J, Pidduck A.J, et al, *Sem. Sci. Technol*, vol. 15, 2000pp. 1107
- [21] A. ELMANOUNI Thèse de doctorat A L'UNIVERSITE BLAISE PASCAL – CLERMONT 1990.
- [22] E. M. Purcell, C. Guthmann, and P. Lallemand, *Cours de physique de Berkeley*, vol. 2: Dunod, 1998.
- [23] Latreche abdelhakim, thèse DOCTORAT EN SCIENCES, UNIVERSITE FARHAT ABAS-SETIF, 2012.
- [24]. Sariciftci NS: *Primary photoexcitations in conjugated polymers: molecular exciton versus semiconductor band model*. World Scientific, Singapore (1997)
- [25] Fu-Chien Chiu *Hindawi Publishing Corporation Advances in Materials Science and Engineering Volume 2014, Article ID 578168, 1.*
- [24] L. A. DISSADO and J. C. FOTHERGILL, *Peter Pergrinus*, London, (1992).
- [25] O. D. JURCHUESCU and T. T. M. PALSTRA, *Appl. Phys. Lett.* Vol. 88, PP. 101-122 (2006).
- [26] R. H. Fowler and L. Nordheim, "Electron Emission in Intense Electrical Field," *Proceedings of the Royal Society*, vol. 119, 1928.
- [27] J. G. Simmons, *DC conduction in thin films*. London: Mills & Boon 1971

- [28] J.J.O'dwer, the theory of electrical conduction and Breakdown in solids dielectrics, Clarendon press, Oxford, 1973.
- [29] R. Bartnikas and R.M. Eichhorn, Engineering dielectrics Vol. IIA, (ASTM-STP 783, Philadelphia, 1983.
- [30] Heinz Bäessler and Anna Köhler, Top Curr Chem (2012) 312: 1–66
- [31] Padovani F.A et Stratton R, Solid-State Electronics, vol. 9, pp. 695-707, 1966.
- [32] T. Mori, H. Fujikawa, S. Tokito and Y. Taga, Appl. Phys. Lett., vol. 73, p. 2763, 1998.
- [33] D. Fox, M. Labes and A. Weissberger, Physical and Chemistry of the organic solid state, Vol III, Interscience Publishers, John Wiley & sons, N.Y (1967).

---

# Chapitre III

---

# Les métallophthalocyanines

### III-1/ Introduction:

Durant la dernière décennie, l'industrie des semi-conducteurs s'est développée autour des matériaux inorganiques tels que Si, Ge, AsGa, InP.....etc.

Cependant depuis quelques années, cette même industrie s'intéresse à d'autres matériaux organiques "petites molécules et polymères" comme remplacement des premiers. De nombreuses propriétés d'applications font de l'électronique organique un champ de recherche majeur tels que : écrans couleurs flexibles enroulables, cellules photovoltaïques, diodes Schottky, diodes électroluminescentes (OLED's), transistor à effet de champ (TEF), Switch ....etc.

Les propriétés structurales, électriques et électroniques des complexes phthalocyanines dépendent de la nature du métal central et des macrocycles qui l'entourent. Ces propriétés dépendent donc de la valeur du rayon ionique de l'atome central inséré dans le macrocycle et déterminent le comportement du matériau vis-à-vis des contraintes externes. La plupart des phthalocyanines substitués font partie des composés organiques ayant une grande stabilité thermique.

Ces derniers ne se décomposent pas par sublimation ce qui permet de leurs élaborations par effet joule (évaporation). [1].

Cependant, les conditions d'évaporation jouent un rôle important sur les propriétés physiques des films minces. Plusieurs propriétés physiques (électrique et/ou optique) de couches minces de semiconducteurs organiques sont reliées à la vitesse d'évaporation, à la température du substrat, aux recuits pré-évaporation, à la pression et à la concentration de dopage. Les premières phthalocyanines furent synthétisées accidentellement pour la première fois en 1907 et les premiers travaux concernant la structure moléculaire furent publiés en 1935. .

L'origine du mot phthalocyanine (Pc) vient du mot grec « naphta » qui décrit un caractère visqueux ou huileux, et « cyanine » qui traduit une couleur bleue foncée portant sur le vert. Ce nom a été utilisé pour la première fois en 1933 par Sir Reginald Linstead qui fut un pionnier sur le sujet. On note cependant que les premiers écrits sur les phthalocyanines remontent à l'année 1907. En synthétisant de l'o-cyanobenzamide à partir de la phthalamide et de l'anhydride acétique, Braun et Tcheriac ont observé la production d'une impureté colorée dont la structure et l'origine reste inconnue à l'époque. Ce sous-produit ne sera pas étudié quant 1927 où l'on rapporte la préparation des phthalocyanines par Scottish Dyes. Alors utilisées comme colorant ou teinture, les phthalocyanines semblent avoir un intérêt important d'où la nécessité d'approfondir son étude. Linstead s'est intéressé à l'étude de sa structure dans les années trente, puis on étudiera alors leur synthèse, leur complexations avec les métaux, leur stabilité, et leur nature plane. Cette structure sera confirmée plus tard par Roberston par analyse de la cristallographie du système par diffraction de rayons X.

Pendant 70 ans, des études concernant leurs propriétés photochimiques et photophysiques, ainsi que d'autres voies de synthèse compléteront ces premières approches, puis plus récemment, les phthalocyanines ont trouvé leurs premières applications industrielles comme agents photoconducteurs dans les photocopieurs, détecteurs chimiques, catalyseurs, et dans des polymères <sup>[2]</sup>.

La constitution chimique des phthalocyanines est voisine de celle de la chlorophylle. Leur structure peut être modifiée presque à la demande en modifiant l'atome central. C'est des composées stables chimiquement et thermiquement

jusqu'à des températures élevées (supérieures à 500°C). L'introduction d'un atome métallique à la place des atomes d'Hydrogène favorise le recouvrement des orbitales entre les molécules.

Les études sur les métallophthalocyanines (MePc) ont montré un caractère semi-conducteur de type P. L'énergie de conduction pour les métallophthalocyanines est fonction de la température et du numéro atomique de l'atome central. Leur conductivité peut varier de plusieurs ordres de grandeur avec leur pureté.

Les propriétés structurales électriques des phthalocyanines dépendent de la nature de métal du macrocycle. Ils déterminent le comportement du matériau organique (conductivité, mobilité...). La structure de bande en particulier les niveaux LUMO et HOMO est calculée par la méthode des orbitales de Huckel [3]. Ces propriétés ouvrent un large domaine d'application des MePc telles que: la réalisation de cellules photovoltaïques, capteurs de gaz [4], jonction, batteries accumulateurs, Cellules solaires [5], [4]; sensibilisateurs et filtres de couleur [3]; transistors à effet de champ [6]; diodes électroluminescentes organiques (OLED's) [7]....etc.

Dans nos études on s'est intéressé aux métallophthalocyanines et plus précisément la ZnPc et de NiPc

### III- 2/ Structure

Les phthalocyanines (Pcs) sont des porphyrines de synthèse (tétrabenzotétraazaporphyrines), qui n'existent que sous forme de traces à l'état naturel.

Il s'agit de macrocycles aromatiques plans de 18 électrons  $\pi$  comprenant 4 groupements indoles liés en position 1-3 par des ponts azones : macrocycle tétraazaisoindole figure (III.1) [8]. La remarquable délocalisation bidimensionnelle des électrons  $\pi$  sur ces macrocycles

leur confère des propriétés physiques uniques. Par ailleurs, les phthalocyanines sont stables chimiquement et thermiquement. Le macrocycle leur confère une grande stabilité thermodynamique [9].

Les phthalocyanines ont la possibilité d'incorporer au sein de leur cavité 70 différents cations métalliques ou non. Il est aussi possible de leur greffer différents substituants.

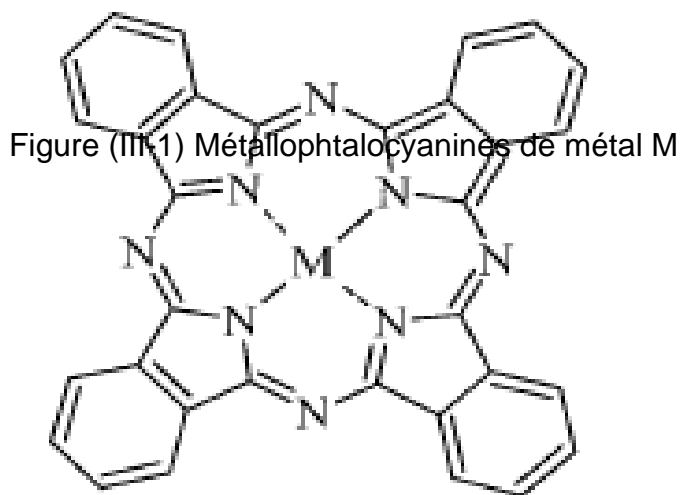
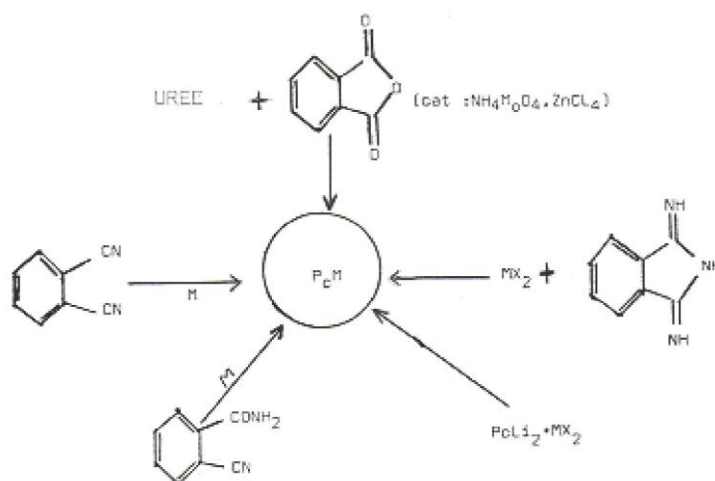


Figure (III-1) Métallophthalocyanines de métal M

## III-3/ Synthèse :

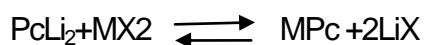
Les méthodes de synthèse sont dues à **Linstead** [10], [11], [12], alors la plupart des phthalocyanines obtenues par réaction du 1-2 dicyanobenzène sur le métal dispersé en poudre fine (III-2).



**Figure (III-2) :** Méthodes de synthèse des métallophthalocyanines.

Cette réaction est réalisée entre (250 – 300)°C.

Par exemple le  $PcLi_2$  peut servir d'intermédiaire suivant la réaction :



Le  $PcLi_2$  se forme facilement par réaction du 1-2 dicyanobenzène en solution dans l'alcool sur l'amylate de lithium [13], [14]. D'autres méthodes [15], [16] peuvent également être utilisées.

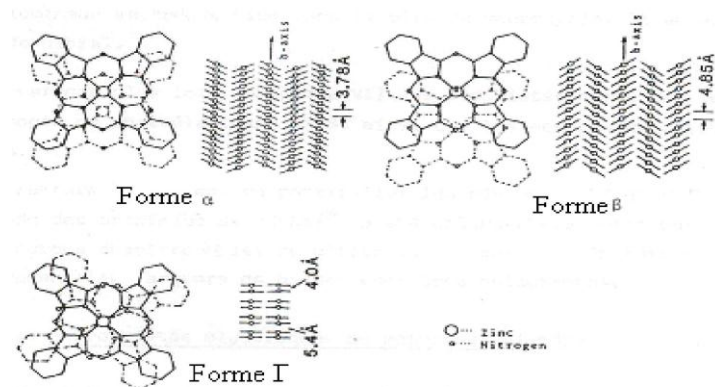
Les méthodes d'électrosynthèse en particulier les phthalocyanines sont des composées très stables chimiquement (à l'air jusqu'à 500°C et sous vide jusqu'à des températures élevées 900°C).

La plupart des phthalocyanines doivent être purifiées par sublimations successives dans un courant d'azote avant leur utilisation.

Les propriétés de transport des phthalocyanines dépendent de leur pureté. Alors on on peut dire que les phthalocyanines sont susceptibles d'être polymensées[17].

#### III-4/ morphologie :

Les différentes structures des métallophthalocyanines furent déterminées par diffraction de rayon X et diffèrent par la manière d'empilement des macromolécules montrant l'existence de trois formes cristallines  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ . (Fig IV.3).



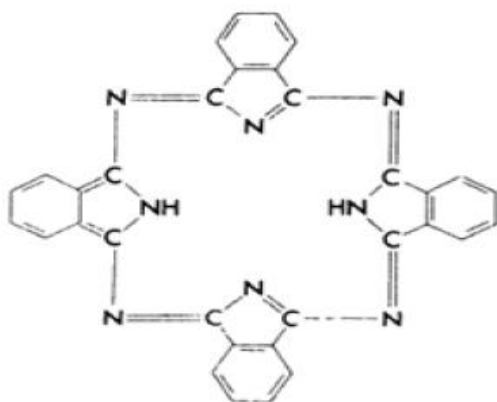
**Figure (III-3)** : les trois formes des métallophthalocyanines

Les phthalocyanines se cristallisent sous la forme  $\beta$  dans un réseau monoclinique à base centré. Les films obtenus par évaporation sous vide sont généralement de la forme  $\alpha$  quand l'évaporation est faite sur un substrat maintenu à une température ambiante et une pression entre ( $10^{-6}$  -  $10^{-7}$ ) torr [20].

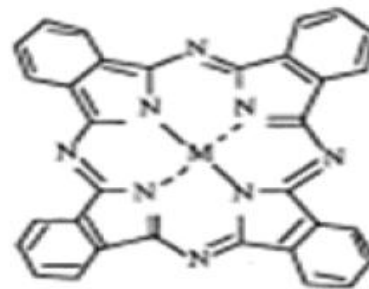
✚ La forme  $\alpha$  : dans cette phase, le matériau est cristallisé en réseau tétragonal. Cette forme est moins stable mais plus conducteur.

✚ La forme  $\beta$  : le réseau cristallin est monoclinique à base centrée. Du point de vue thermodynamique cette phase est plus stable. Cependant pour des températures dépassant  $210^{\circ}\text{C}$ , le matériau passe de la phase  $\alpha$  à la phase  $\beta$

Pour les phthalocyanines usuelles le macrocycle est plan figure. (IV-4) puisque la plupart des ions métalliques de transition ont un rayon ionique de l'ordre de  $0.7$  à  $0.8 \text{ \AA}$ . Ils sont suffisamment petits pour rester dans le plan du macrocycle sans distorsion.



(a)



MPc: ZnPc, NiPc. M: Zn, Ni...  
métallophthalocyanine

(b)

**Figure (III-4):** structure de ( a ) phtalocyanine libre.

(b)Metallophthalocyanine.

Des ions métalliques présentant un rayon ionique important conduisent à un complexe déformé dans la structure générale tel que le plomb (Pb) où le rayon de  $\text{Pb}^{+2}$  est de  $1.2\text{\AA}$ .

La morphologie et la cristallinité d'un film de phthalocyanine sont fortement dépendants de l'épaisseur et des conditions d'évaporation

.pour les monophthalocyanine la symétrie des molécules est approximativement  $D_{4h}$ . Alors la nature de l'atome métallique possède une grande influence sur les propriétés de la phthalocyanine (conductivité, stabilité ..) [21].

Les métallophthalocyanines peuvent être arrangées selon plusieurs configurations : cristaux liquides, cristaux moléculaires, films minces...etc.

Des structures moléculaires sont des solides dont les nœuds du réseau cristallin sont occupés par des molécules identiques à liaisons saturées. Les forces qui assurent la cohésion entre les unités moléculaires du cristal sont de faibles énergies (type Van Der Waals). Ces forces produisent un léger changement dans la structure électronique des molécules (solide) par rapport à leur structure électronique individuelle.

Les interactions entre les molécules sont en effet réalisées à partir des orbitales externes des molécules et induisent de faibles recouvrements entre les orbitales moléculaires conduisant à la formation de bandes permises étroites et par conséquent de faibles mobilités (limitation de la délocalisation de porteur de charge). La quasi-localisation des porteurs de charge au sein de la molécule " mère " c'est elle qui est derrière la faible conductivité électrique dans ce type de matériau. Ainsi le modèle de bande (théorie des électrons libres) utilisé pour décrire la conduction pour les semiconducteurs inorganiques usuels est à la limite de son exploitation dans le cas de matériaux organiques où le modèle de sauts de charge entre sites moléculaires est dominant

La morphologie et la cristallinité du film obtenu par évaporation dépendent des conditions d'évaporation (vide, substrat, géométrie du groupe (substrat, creuset,

quartz), température du substrat, vitesse d'évaporation des produits et de l'épaisseur du film. Ainsi des films de structures  $\alpha$  de MePc sont obtenus lorsqu'on maintient la température du substrat inférieure à 200<sup>o</sup> C lors de l'évaporation de la couche de phthalocyanines et pour un vide de 10<sup>-6</sup> torr. Une température dépassant les 200<sup>o</sup>C entraîne une transition vers la phase  $\beta$ . De ce fait la température du substrat durant le processus d'évaporation est un paramètre important (très influant) vis-à-vis de la cristallinité et de la morphologie de la couche. L'analyse au moyen des RX de la distribution de la densité électronique des cristaux moléculaires montre qu'elle est très élevée sur les macrocycles et pratiquement nulle entre les espaces intermoléculaires.

Les électrons sont fortement localisés sur les macrocycles qui jouent le rôle des puits de potentiel évoqué par P.W. Anderson.

Pour le cas de films les joints de grains et autres défauts de structures créent des barrières de potentiels dans le bulk et limitent le déplacement du porteur de charge à l'intérieur du matériau.

Les MePc sont classés comme des matériaux semiconducteurs de type p (conductions par trous) ayant une mobilité de faible intensité et une concentration de porteurs faible (petite) entraînant une faible conductivité électrique et une mobilité de l'ordre (10<sup>-3</sup> ÷ 10<sup>-8</sup>) cm<sup>2</sup>v<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup>.

#### IV-5. Phtalocyanine de Zinc et de Nickel :

##### IV-5-1. Synthèse :

Ces phtalocyanines peuvent être préparées par la méthode standard décrite au paragraphe (IV-2) Comme les propriétés électroniques de ces matériaux dépendent beaucoup de leur pureté, les successive. phtalocyanines de zinc et de nickel doivent être purifiées avant leur emploi par sublimation

##### III-5.2/ Structure et morphologie :

Les phtalocyanines de zinc et de Nickel sont des systèmes neutres formés de 57 atomes (I (Zn Ni), 8N, 16 H, 32C). Sa formule chimique est  $C^{32}H^{16}N^8Zn(Ni)$ .

La structure de phthalocyanine de zinc et de Nickel (ZnPc et NiPc) a été déterminée par des méthodes à haute résolution (UPS, XPS, IPES) et par diffraction de rayon X. Les films de ZnPc et NiPc obtenus en trois formes cristallines  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ . La figure (IV-3) représente les trois formes pour le film de ZnPc.

Les valeurs de a, b, c et l'angle  $(\vec{a}, \vec{c})$  pour les formes **a** et **P** du film du ZnPc sont données dans le tableau (IV-1).

$(\vec{a}, \vec{c})$	C(A°)	b(A°)	a(A°)	
93°	24	3.78	26	<b>a</b>
120°.48	14.53	4.85	19.27	<b>β</b>

**Tableau(III-1):** paramètre cristallin des deux formes ZnPc

## IV-5-3. Les propriétés électroniques

Les potentiels d'oxydo-réduction sont extrêmement importants puisque nous avons vu que LYONS <sup>[22]</sup> a montré qu'ils permettaient une évaluation au moins approchée de la largeur de la bande interdite ou plus exactement des niveaux LUMO et HOMO à l'état solide. La largeur de la bande interdite est donnée par :

$$E_g = E_{1/2}^{ox} - E_{1/2}^{red} \quad (IV-1).$$

Le

Matériau	$E_{1/2}^{ox}$	$E_{1/2}^{red}$	$E_g = E_{1/2}^{ox} - E_{1/2}^{red}$
ZnPc	0.68	-0.9	1.58
NiPc <sup>[23]</sup>	1	-0.85	1.85

tableau (IV-2) représente les potentiels d'oxydo-réduction des ZnPc et NiPc :

**Tableau (III-2) :** Energie oxydo-réduction pour la métallophthalocyanines

Il est difficile d'observer les propriétés intrinsèques de ces matériaux. De nombreuses mesures ont montré que la conductivité à l'obscurité est suit la relation d'Arrhenius :

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(\frac{-\Delta E}{2KT}\right) \quad (IV-2).$$

$\Delta E$ : L'énergie d'activation étant un peu inférieure à 2eV pour ZnPc et NiPc. <sup>[24]</sup>

**III-6/ Préparation des échantillons** [9], [25], [11] :

Notre échantillons que nous avons utilisée dans ce travaille sont des Métallophthalocyanines (ZnPc et NiPc) poudre ont été purifiés par sublimation successive avant le dépôt tous les substrats (plaques de verre de microscope ont été soumis à nettoyer à travers l'acétone, l'alcool isopropylique, de l'eau déminéralisée, puis séchés dans une étuve à vide pour éviter la contamination. Le géométrique (même angle solide) particulière des positions du substrat et l'écran de quartz par rapport à la source par évaporation est bien définie, de sorte que le film d'évaporer sur l'écran de quartz est le même que l'évaporation du substrat.

Les structures de l'AU / ZnPc et NiPc / Al (AU) ont été obtenus successivement par:

1) Une fine couche d'or (Au) électrode a été déposée sur un substrat de verre préalablement nettoyé à l'aide d'une spirale de tungstène à une vitesse d'évaporation ( $10\text{\AA} / \text{s}$ ). Le contact métallique d'or (Au) a été choisi dans toutes les structures, car il est connu de former ohmique Contact [10] ( $\Phi_{\text{Au}} = 5.1\text{eV}$ ) avec la plupart des métallophthalocyanines ( $\Phi_{\text{ZnPc}} = 4.78\text{eV}$ ).

2) La couche de métallophthalocyanines a été évaporé thermiquement sur la couche de film mince d'or, sous une pression de l'ordre  $10^{-6}\text{torr}$ , au moyen d'un bateau de tantale chauffé électriquement à une vitesse de  $20\text{\AA} / \text{s}$  de dépôt. Le choix de cette vitesse de dépôt est de limiter le temps d'exposition du substrat à la chaleur du creuset. Les métallophthalocyanines obtenu est une couche polycristalline (environ  $3\text{\AA}$  d'épaisseur).

3) Finalement, l'aluminium (Al), l'indium (In) ou l'or (Au) sont des couches minces en utilisant un autre évapourant tungstène en spirale à une vitesse de  $10 \text{ \AA} / \text{s}$  de dépôt. Les formes de l'aluminium et d'indium bloquant (redresseurs) Contacts ( $\Phi_{\text{Al}} = 4.28$ ) et ( $\Phi_{\text{In}} = 4.1 \text{ eV}$ ) avec MePc.

Les trois couches ont été faites sans aucun temps le vide a été rompu. L'épaisseur et la vitesse de dépôt ont été déterminées à l'aide d'un élément piézo-électrique en quartz (6 MHz) avec une stabilité à haute température. Le substrat est maintenu à température ambiante pendant l'évaporation est réalisée. La température de bateau de tantale est maintenue constante au cours de la toute évaporation à la valeur inférieure à  $200 \text{ }^\circ \text{C}$ . Les mesures de température ont été effectuées en utilisant un thermocouple chromel-alumel placé à proximité immédiate des échantillons et les systèmes de dépôt (sources). Les taux d'évaporation sont ajustés en agissant sur la température de récipients chauffés électriquement. Dans cet état, la couche polycristalline est donc constituée de la forme des métallophthalocyanines. La zone de cellule effectif de chaque échantillon est définie par la zone de recouvrement entre la zone de l'or (Au) et la région de contact des contre-électrodes contacts. Cette zone a été mesurée à peu près comme  $20 \text{ mm}^2$ . Les caractéristiques électriques  $I (V)$  des dispositifs ont été étudiés sous vide poussé ( $10^{-6}$  torr) en employant un Keitleyelectrometer (610C) après exposé les films à l'air sec pour l'étude des effets des films de dopage avec de l'oxygène moléculaire.

Information électrique détaillé des dispositifs semi-conducteurs de jonction en métal / organique tel que le transport de charges et des mécanismes d'injection de charge peut être obtenue à partir de l'étude d'impédance. données d'impédance dépendant de la fréquence sont obtenus dans la gamme d'appareils  $10^{-2}$ Hz to 106Hz. sont modélisés avec les circuits équivalents pour le dispositif simple avec analyse conduite mécanismes et les comportements des semi-conducteurs métalliques / organiques sont discutées.

### **III-7/ Applications des Metallophthalocyanines:**

Les applications de ZnPc en tant que composant sont limitées par sa faible conductivité intrinsèque. On peut utiliser les contactes In/ZnPc, et Al/ZnPc comme des diodes Schottky.

Aussi on peut doper ces matériaux P et N, donc on peut espérer tout d'abord obtenir des diodes pin, semblables aux diodes utilisant SiH amorphe.

Les métallophthalocyanines sont utilisés pour obtenir des cellules photovoltaïques En résumé, il semble que des difficultés importantes subsistent pour l'utilisation des composants moléculaires.

Il est possible que le PC2LU et d'autres diphtalocyanines aient des propriétés des conduction plus favorables que MPc (M: Zn, Ni....)X

## III-8/ Diagramme énergétique :

La figure (III-5) détermine les niveaux d'énergie pour les métallophthalocyanines utilisées et les électrodes Au, Al, In.

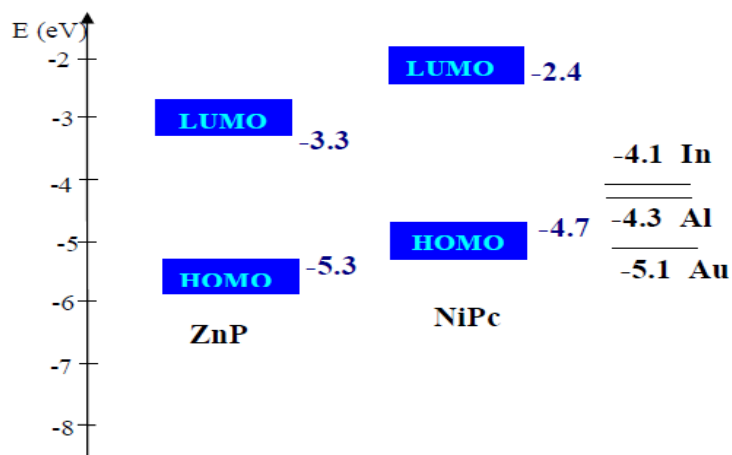


figure (III-5) les niveaux d'énergie pour les métallophthalocyanines utilisées

**V-9. Références:**

- [I] M. LAYACHI, mémoire d'ingénieur, (2005).
- [2] R. P. LINSTEAD and Z. M. ROBERTSON, *J. Chem. Soc.*, PP. 1195 (1936).
- [3] A. K. HASSAN and GOULD, *Phys. Stat. Sol. (a)*, 132, 91(1992). [4] S. F. SHIHUB and R. D. GOULD, *Phys. Stat. Sol. (a)*, 139, (1993). [5] H. HOUILI, these of doctorate of a state, Lausanne, EPFL (2006).
- [6] W. J. KIM, Y. H. LEE, J. H. YANG, G. Y. KIM, C. H. Lee, K. B. Cho and J. W. Hong, "Electrical characteristics of organic light emitting diodes with the thickness variation of buffer layer", 2005.
- [7] B. BOUDJEMA, thèse de doctorat d'état, univ. Lyon, 1987. [8] N. EL-KHATIB, thèse de doctorat d'état, UNIV. Lyon, 1986. [9] L. ALLAL, thèse de doctorat d'état, univ. BLAISE PASCAL, 1987. [10] P. A. BARETT, D. A. FRYE, R. P. LINSTEAD, *J. Chem. Soc.* PP. 1157, (1938).
- [II] D. WHORLE, G. MEYER, *Macromole Chem.* 181, 2127, (1980).
- [12] J. SIMON et J. J. ANDRE, « semi-conducteur moléculaire », Springer verlag, 1984.
- [13] G. GUILLAND, thèse de doctorat d'état, Lyon, 1984.
- [14] R. BAN MEHRIN. HAEGER, G. MEYER, D. WOHRLE, *Macromolécule. Chem.* (1981).
- [15] M. M. EL-NAHASS, F. S. BAHARBI, A. A. AL-GHAMIDI and S. R. AL-HARBI, *Egypt, J. Sol. Vol. 25, N. 2*, 2002.
- [16] A. PAULY, thèse de doctorat, univ. BLAISE PASCAL, (1993).
- [17] J. SIMON, J. J. ANDRE, « Molecular semiconductors, photoelectrical properties and solar cells », (1985).
- [18] H. YASUNAGA, K. KASIA and K. TAKYA, *J. Phys. Soc. Jap.* 46, 839 (1979)
- [19] A. J. TWAROUSKI, *J. Chem. Phys.* 76, 2640 (1982). [20] L. E. LYONS, *Aust. J. Chem.* 33, 1717, (1980).
- [21] B. BOUDJEMA, G. GUILLAUD, M. GAOUDI, M. MAITROT, J. J. ANDER, M. MARTIN and J. SIMON, *J. Appl. Phys.* 56, 2323 (1984) [22] R. MADRU, thèse de doctorat d'état, univ. Lyon, 1988. [23] N. EL-KHATIB, thèse de doctorat d'état, univ. Lyon, 1986.

---

# Chapitre IV

---

# Résultats et Discussion

#### IV-1. Introduction:

Dans ce travail, les propriétés électriques d'un système  $M_1$ /semi conducteur organique/ $M_2$  ont été déterminés dans les cas suivants :

1/ Au/Zn Pc/Au ; Au/ Zn Pc/Au

2/ Au/Ni Pc/Au ; Au/Ni Pc/Au

Comme il a été mentionné dans le chapitre II le métal dont le travail de sortie  $\phi_m$  est supérieur au travail de sortie du semi conducteur organique  $\phi_{s/c}$ , " $\phi_M > \phi_{s/c}$ ", produit un contact Ohmique. Ainsi la jonction métal (Au où  $\phi_{Au} = 5.1\text{eV}$ ) /Semi conducteur organique (ZnPc ou NiPc) est une jonction Ohmique c'est-à-dire les électrons ne rencontrent pas de problème pour passer du métal vers le semi-conducteur organique et la barrière de potentiel vue par les électrons du métal est presque inexistante. Donc on peut imaginer un contact Ohmique comme une source infinie de charges, ainsi, le courant n'est conditionné que par le volume du matériau. Autrement dit, le contact semi-conducteur organique – métal est dit ohmique lorsque sa résistance est négligeable devant celle du volume du semi-conducteur. Il en résulte que la densité des porteurs libres au voisinage du contact est beaucoup plus grande que celle du volume et la conduction est contrôlée par la résistance du volume du matériau. Par contre lorsque le travail de sortie du métal " $\phi_m$ " est inférieur au travail de sortie de semi-conducteur organique " $\phi_{sc}$ " une barrière de potentiel s'établie entre le métal et le semi-conducteur et elle s'oppose au passage d'électrons du métal vers le semi-conducteur organique. Le contact redresseur est lié à l'apparition d'une charge d'espace à l'interface semi-conducteur.- métal. Donc on peut conclure que le flux d'électrons du métal vers le semi-conducteur est gouverné par la valeur de la hauteur de barrière, appelée barrière de Schottky  $\phi_B$  [1]. Quant au contact est souvent appelé contact de Schottky. La détermination des paramètres électriques de nos matériaux s'effectuera dans

une première étape par l'analyse des caractéristiques de la variation de la densité de courant  $J$  en fonction de la variation à la fois de la température ( $T$ ) et de la tension de polarisation ( $V_{ap}$ )  $\rightarrow J(V,T)$  en faisant varier la nature du milieu (vide ou air). C'est ce qu'on appelle mesures en continu. Dans une deuxième étape on s'intéresse à l'étude des propriétés électriques et en particulier la conductivité électrique en courant alternatif  $\sigma_{ac}$ . Ce travail sera réalisé par les mesures de l'impédance en fonction de la variation de la fréquence, de la température et de la tension superposée continue, c'est-à-dire  $Z(\omega, T, V)$ . C'est ce qu'on appelle mesures en alternatives.

Ensuite on fait une évaluation et une comparaison de nos résultats obtenus avec ceux d'autres auteurs.

## **IV-2 Mesures en continue**

### **IV-2.1 Polarisation en directe**

#### **IV-2.1.1 Structure Au/NiPc/Au:**

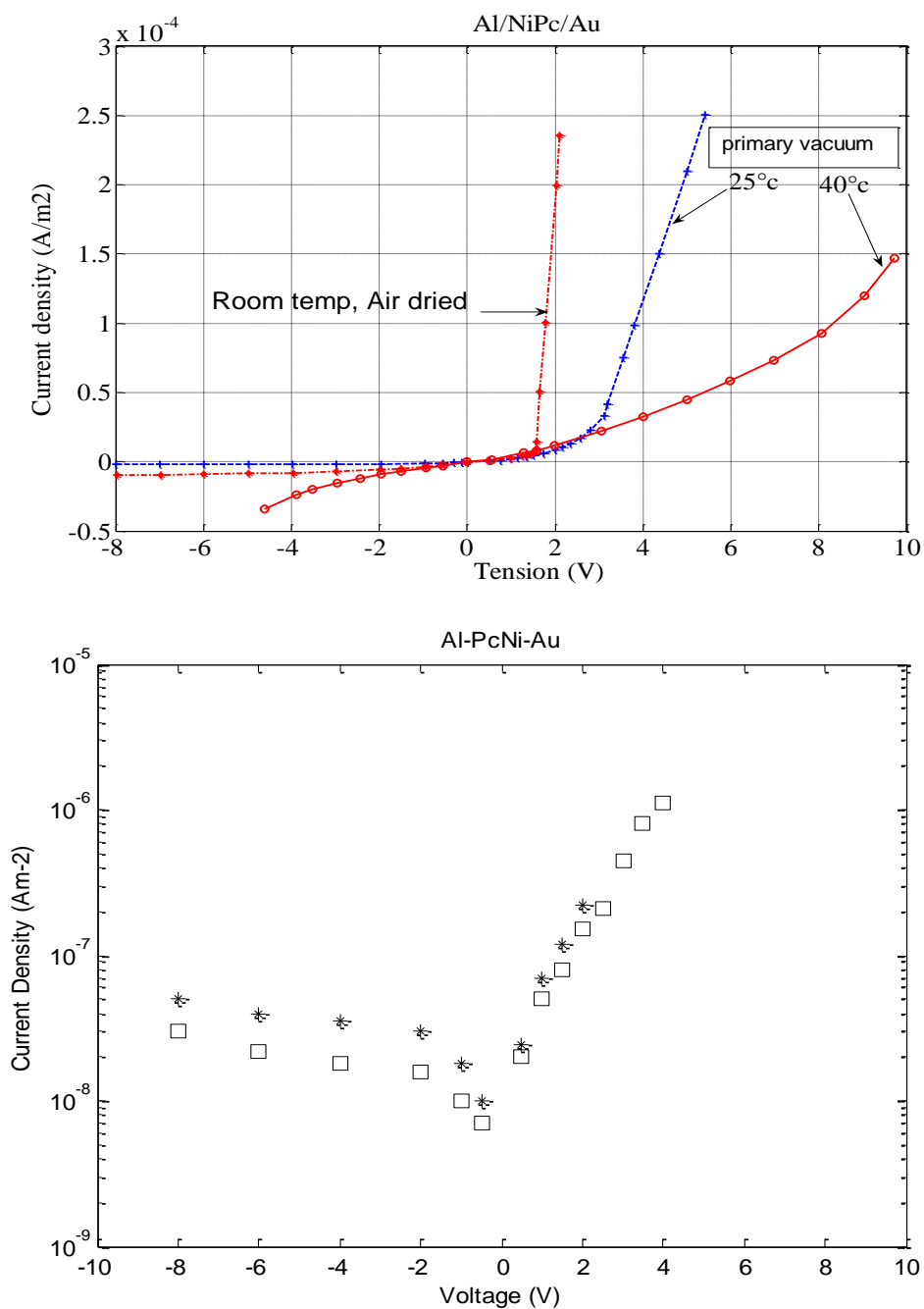
Les courbes caractérisant la variation du courant en fonction de la variation de la tension de polarisation  $I(V)$  de la structure Au/NiPc/Au montrent un comportement légèrement asymétrique. Ce type de comportement conforte que le métal de contact (Au) n'induit pas de barrière à l'interface Au/NiPc et que le flux de courant suit la relation d'Ohm ( $V = RI$ ).

#### **Remarque :**

Les caractéristiques  $I(V)$  d'une structure Au/NiPc/Au fabriquée et mesurée sous vide présente une dissymétrie prononcée de  $I(V)$  [2].

#### **IV-2.1.2 Structure Au/NiPc (3 $\mu$ m)/Al:**

Les mesures de la variation de la densité de courant  $J(V)$  en fonction de la variation de la température et de la tension appliquée sont montrées sur la figure IV.1 suivante :



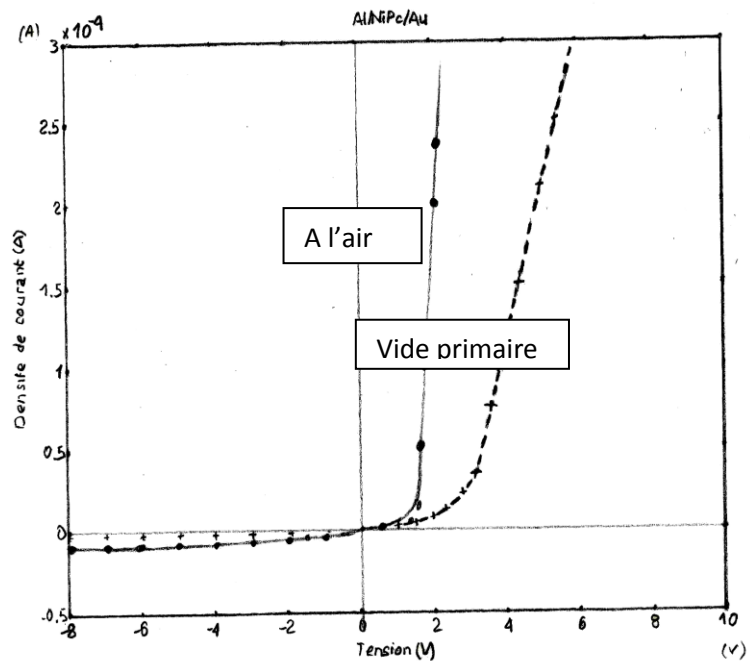
**Figure( IV.1) :** Variation d la densité de courant J en fonction de la tension de la polarisation V

Les courbes J(V) à la température ambiante présentent un comportement asymétrique. Lorsque le contact d'or (Au) est branché au pôle (+) (polarisation directe) le courant

augmente avec la tension de polarisation par plus de plusieurs ordres de grandeurs comparé à celui où l'or (Au) est branché au pôle (-) (polarisation inverse).

Dans le cas d'une polarisation inverse le courant mesuré est très petit (voir négligeable) et augmente peu avec la tension de polarisation. Le rapport de rectification augmente avec l'augmentation de la tension appliquée pour atteindre des valeurs de plusieurs ordres de grandeurs pour la structure Au/NiPc/Al. Par contre pour les structures Au/NiPc/Au,  $J(V)$  présente un comportement symétrique et aucun effet de rectification n'est observé.

Une nette amélioration de la conductivité en fonction de la nature du milieu est montré sur la figure (IV.2) (courbe mesurée sous vide primaire et celle mesurée sous atmosphère ambiante).



**Figure (IV.2) :** Effet de l'atmosphère sur la densité de courant

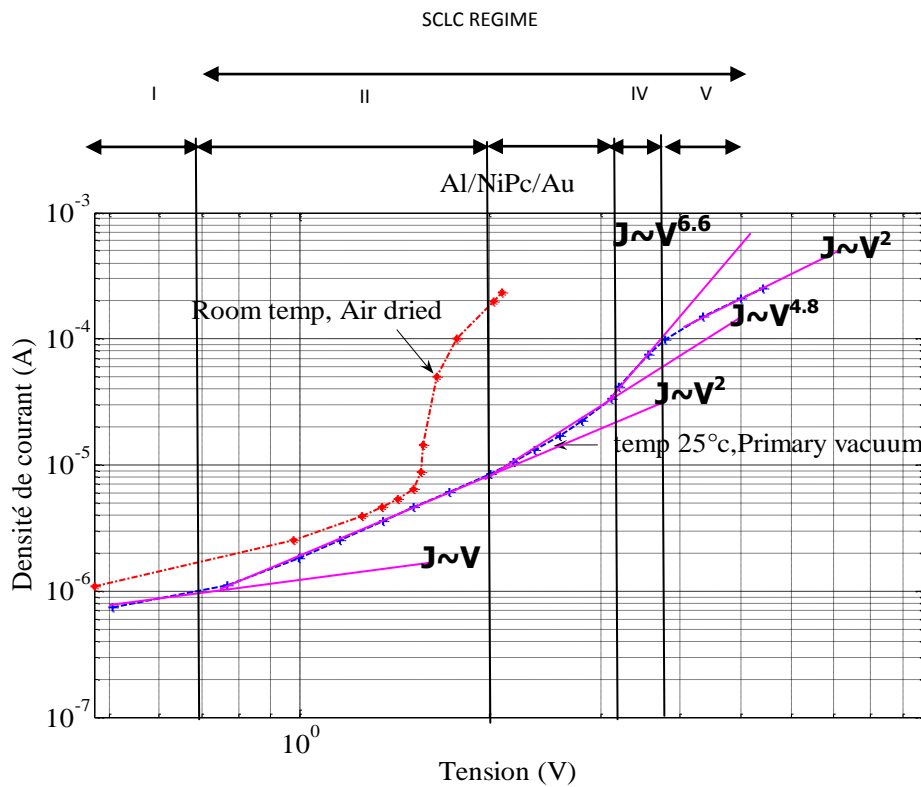
Dans les structures Au/NiPc/Al, la théorie conventionnelle de Schottky ne peut être convenablement appliquée par suite d'absence de bandes permises nettes (bande de valence et bande de conduction) dans le NiPc. Donc dans la majorité des cas le mécanisme de transport de courant dans les matériaux organiques non cristallins a été expliqué par la

théorie étendue du courant limité par charges d'espace « SCLC » [3]. Dans ce type de conduction, la caractéristique densité de courant-tension  $J(V)$  est représentative de la distribution des pièges dans le volume (bulk) du matériau. Les courbes des caractéristiques densité de courant – tension montrent l'apparition de plusieurs transitions en fonction de l'évolution de la densité de courant avec la tension appliquée et ceux quelque soit la distribution des pièges [4],[5]. L'étude du courant injecté peut nous livrer des informations sur les états de défauts à l'intérieur du gap du faite que ces derniers ont une grande influence sur le courant injecté en réponse à la tension appliquée par suite de l'interactions des porteurs injectés avec les états de défauts [3]. La figure IV.3 donne une illustration du comportement du courant injecté avec les états de défauts.

Au-delà des caractéristiques Ohmique,  $J(V)$  est proportionnelle à  $\frac{V^{\ell+1}}{d^{2\ell+1}}$  où  $\ell=1$  représente le cas « SCLC » et  $\ell = \frac{T_c}{T}$  représente le cas « TCLC » avec  $T_c$  est la température caractéristique du piège. On a trouvé dans l'ensemble des courbes obtenues à partir des contacts d'aluminium et d'indium avec les métalophthalocyanines un comportement de  $J(V)$  qui répond au comportement SCLC mais lorsque la tension augmente la pente de  $\text{Log}(J)$ - $\text{Log}(V)$  augmente graduellement à partir de  $\ell=1$ . Ainsi les caractéristiques de la densité de courant-tension sont bien illustrées en représentation Log-Log à cause de la variation en puissance de  $J(V)$ . La représentation en double logarithmique ( $\log J - \log V$ ) présente des zones de pentes différentes. Cette variation dans la valeur de la pente indique la présence de différents milieux de nature différente. Donc la circulation de charges dans chaque zone est différente et la densité de courant  $J(V)$  suit le mouvement des charges. Elle peut être représentée par une relation en puissance :

$$J(V) \propto V^{m=\ell+1} \quad (\text{IV-1})$$

L'analyse de la variation de la densité de courant  $J(V)$  peut se faire par l'aide de différents processus de conduction. Les caractéristiques  $J(V)$  représentent l'injection de charges à l'interface métal-semi-conducteur et le transport de porteurs à l'intérieur du bulk du matériau. Plusieurs types de conduction seront introduits pour l'analyse du comportement de  $J(V)$ .



**Figure( IV.3) :** Représentation en double logarithmique de  $J(V,T)$

A/ Pour des tensions appliquées de faibles valeurs ( $V_a < 0.8$  v) l'injection d'électrons dans le matériau est plus faible que des porteurs générés thermiquement  $P_0$ . Les porteurs activés par le champ électrique appliqué à la structure sont des charges qui existaient à l'équilibre.

Ainsi la conduction est portée par les porteurs (trous) générés thermiquement ( $P_0$ ) dans la bande de valence (BV), lesquels sont proportionnelles à la tension appliquée  $V_{ap}$ . La pente de la courbe  $\log(J) \propto \log(V)$  est proche de l'unité (pente = 0.8) et la conduction de porteurs peut être considérée qu'elle vérifie la loi d'Ohm ( $J_{\Omega} = pq\mu \frac{V}{d}$ ). La concentration de porteurs  $p_0$  dans la bande de valence est donnée par :

$$p_0 = N_v \exp\left(\frac{E_v - E_f}{KT}\right) \quad (IV-2)$$

où  $E_F$  est la position du niveau de fermi au-dessus du niveau  $E_v$  et  $N_v$  est la densité d'états dans la bande de valence (BV). Souvent on prend la valeur de la densité d'états effective  $N_v$  égale à  $10^{27} \text{m}^{-3}$  ce qui correspond à un (1) état par molécule [6]. Donc, la densité de courant peut être exprimée par la relation suivante :

$$J = qN_v \mu_p \exp\left(\frac{E_v - E_f}{KT}\right) \frac{V}{d} \quad (IV-3)$$

En traçant les courbes caractéristiques de la densité de courant en fonction de la variation de la température  $T$  en représentation  $\log(J) \propto \left(\frac{1000}{T}\right)$ ; on déduit la valeur de  $(E_v - E_F)$  par la considération de la pente et la valeur de la mobilité  $\mu_p$  par la considération du point d'intersection de la courbe avec l'axe des coordonnées. Les résultats de mesures donnent des valeurs de : **a/  $E_v - E_F \approx 0.52 \text{ eV}$  ; b/  $\mu_p \approx 1.2 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2 \text{ v}^{-1} \text{ s}^{-1}$  et c/  $P_0 \approx 2.610^{18} \text{ m}^{-3}$ .**

Pour des tensions appliquées petites, la densité de courant  $J$  varie linéairement avec la tension de polarisation  $V$  et la zone correspondante est désignée par zone Ohmique. Dans cette région l'équation d'Ohm est vérifiée et on peut écrire :

$$J = q p_0 \mu_p \frac{V}{d} \quad (IV-4)$$

La valeur de la concentration de porteurs libres générés thermiquement  $p_0$ , en prenant l'épaisseur du matériau égale à  $3 \cdot 10^{-6} \text{ m}$ , la mobilité  $\mu_p \approx 1.2 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2 \text{ v}^{-1} \text{ s}^{-1}$  et la valeur de  $J$  tirée de la courbe, est estimé à :

$$P_0 \approx 2.6 \cdot 10^{18} \text{ m}^{-3} \quad (\text{IV-5})$$

## B/ Tensions moyennes

Lorsque la tension de la polarisation augmente au-delà de la zone Ohmique la quantité de porteurs libres (trous) injectée à partir de l'électrode métallique devienne comparable ou supérieure à la conduction intrinsèque générée thermiquement ; alors il apparait une zone de charge d'espace qui affectera le porteur de charge. Le courant due aux flux de porteurs libres sera contrôler par cette zone de charge d'espace et on parle de courant limité par charge d'espace "SCLC". Le courant SCLC commence à être appréciable (important) et entre dans la région du champ des pièges peu profonds. Lorsque la tension de polarisation augmente, le nombre d'électrons injectés augmente et éventuellement ce grand nombre d'électrons injectés remplissent tous les sites de piégeages dans le matériau. A la limite de la loi de remplissage des pièges peu profonds, on peut délimiter une tension de transition  $V_{\text{TFL}}$ . Après cette tension l'ensemble des états de défauts peu profonds sont occupés et le courant ne suit plus la loi en carré de la tension et il grimpe rapidement en puissance supérieure à 2. Cette brusque augmentation de la densité de courant est due à la présence de sites de défauts plus profonds, donc qui exige une énergie d'ionisation plus grande. A la limite de cette brusque augmentation une deuxième tension de transition entre le comportement en carré de la densité de courant  $J(V)$  et le comportement en puissance supérieure à 2 apparait. Après ce brusque changement dans la densité de courant  $J(V)$ , le courant SCLC est caractérisé par la loi en carré de libres piégeages, c'est-à-dire  $\theta$  est égale à un (01) ce qui correspond à un remplissage complet des les sites de défauts [3].

En représentation logarithmique de  $J(V)$  « $\log J \propto \log V$ », on délimite des zones de pentes différentes et le déplacement des porteurs dans chaque zone est différent. Donc on peut considérer le transport dans cette région "SCLC" comme étant défini par une loi en puissance de la tension de polarisation  $V$ :

$$J \propto V^m$$

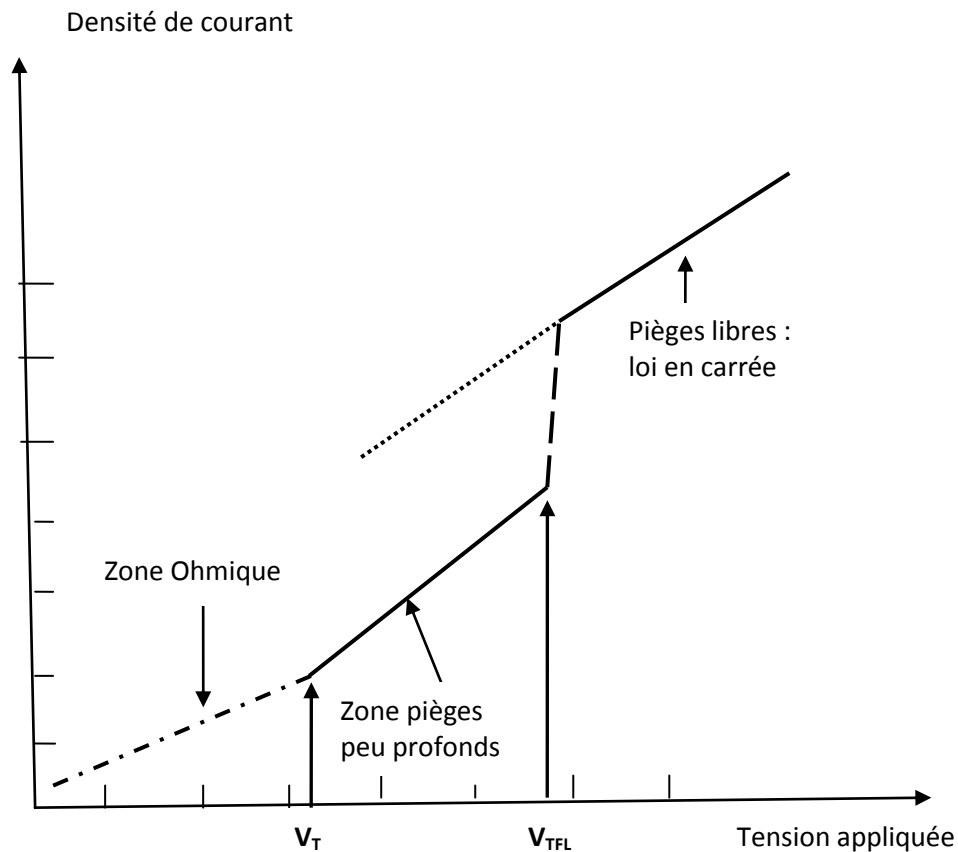
La valeur numérique de l'exposant  $m$  (pente) est associée à la nature des centres de piégeage à l'intérieur de la bande interdite, de la température de l'échantillon et du sens de polarisation.

### **i/ Cas de présence de pièges libres (états singulet de piégeage) [7-11]**

Pour une valeur de la pente égale à 2 ( $m=2$ ), on peut considérer que le transport de charges dans la zone "SCLC" est caractérisé par un niveau singulet de piégeage situé à un niveau d'énergie  $E_t$  à l'intérieur de la bande interdite au-dessus de  $E_v$ .

D'après la théorie de Mott [4] sur le transport en zone "SCLC" ceci correspond à une étape intermédiaire entre le processus limité par injection et le processus limité par piégeage. Les états localisés dans la bande interdite ont une grande influence sur le courant injecté en réponse au champ électrique appliqué entraînant une forte influence sur les caractéristiques de la densité de courant-tension par suite d'interaction entre les porteurs injectés et les défauts chimiques et structuraux présents dans le bulk. Si on considère la présence dans la bande interdite seulement d'un seul type de niveau de piégeage singulet la variation de la caractéristique densité de courant-tension peut être représentée par trois zones : une première zone, à faibles tensions, qui reflète la zone de variation linéaire entre la densité de courant et la tension (zone Ohmique). La deuxième zone (région de défauts peu profonds) est caractérisée par une variation en puissance carré de la densité de courant-tension ( $J = (9/8) \epsilon_0 \epsilon_r \mu_p (V^2 / d^3)$ ) [12] laquelle est connue sous l'appellation de loi de Child dans le cas

surtout des solides isolants [3]. Lorsque la tension augmente, beaucoup plus d'électrons seront injectés et l'ensemble des sites de défauts seront occupés. A la limite de remplissage des états localisés on peut définir une tension de transition  $V_{TFL}$  qui détermine une augmentation très brusque de la densité de courant. Après cette tension  $V_{TFL}$  la densité de courant est caractérisée à nouveau par une loi en puissance carrée des pièges libres voir figure IV .4. A partir de cette tension on peut estimer la valeur des états localisés dans la bande interdite ainsi que leur profondeur  $E_t$ .



**Figure( IV.4 ):** Représentation Log-Log de la densité de courant –tension en régime unipolaire : cas avec un niveau de piégeage singulet.

## ii/ cas de présence de centres de piégeages :

La présence des centres de piégeages est inévitable dans un matériau réel et par conséquent la densité de courant est réduite par le piégeage d'électrons injectés aux niveaux de ces centres initialement vides. Le piégeage des porteurs de charge par les sites de défauts immobilisent ces derniers et ainsi réduisent la conduction. Dans la région où le courant SCLC est dominé par les centres peu profonds la densité de porteurs piégés est supérieure à la densité de porteurs libres générés thermiquement. Dans ce cas le rapport entre les porteurs libres et les porteurs piégés est très petit c'est-à-dire que la densité de porteurs injectés est beaucoup plus grande que les porteurs générés thermiquement. La densité de courant s'exprime alors dans ce cas par :

$$J = \frac{9}{8} \varepsilon_0 \varepsilon_r \mu_p \theta \frac{V^2}{d^3} \quad (\text{IV-6})$$

$$\text{Où } \theta = \frac{P_f}{P_f + P_t} = \frac{P_f}{P_{\text{tot}}} = \frac{N_V}{N_t} \exp\left(\frac{E_v - E_f}{KT}\right) \quad (\text{IV-7})$$

Ainsi la densité de courant  $J$  (V) s'écrit, encore, sous la forme :

$$J = \frac{9}{8} \varepsilon_0 \varepsilon_r \frac{N_V}{N_t} \exp\left(\frac{-E_t}{KT}\right) \frac{V^2}{d^3} \quad (\text{IV-8})$$

L'influence de charges piégées sur la conduction en régime SCLC (loi de Mott et Gurney) a montré son importance dans l'explication de la conduction dans plusieurs dispositifs gouvernés par le régime SCLC. On doit dire que la relation (IV-6) est valable seulement si le niveau d'énergie des pièges  $E_t$  ait une valeur faible. Lorsque la densité de porteurs injectés est égale à celle générés thermiquement une tension de transition  $V_T$  est induite laquelle est proportionnelle à  $qpd^2/\theta\varepsilon_0\varepsilon_r$ . On peut dire en comparaison avec le cas précédent que la différence de la tension de transition entre le régime Ohmique et le régime SCLC à pièges peu profonds est le facteur  $1/\theta$ . Dans le cas du matériau NiPc, voir figure IV.3, une tension de transition entre la conduction Ohmique ( $J\alpha V^1$ ) et la conduction SCLC en puissance 2 ( $J\alpha V^2$ )

d'une valeur égale à **0.7V** a été calculée en utilisant la relation suivante :

$$V_t = \left( \frac{P}{N_v} \right)^{\frac{1}{l}} \frac{d^2 q N_t}{\epsilon_0 \epsilon_r}$$

On peut également estimer la densité de charge moyenne dans la zone de charge d'espace par l'utilisation de la relation suivante [13] :

$$Q \cong q N_v \left( \frac{\epsilon_0 \epsilon_r V}{q d^2 N_t k T_c} \right)^l$$

### **C/ Forte injection (Tension appliquée élevée) :**

Lorsque la tension de polarisation à l'intérieure de la zone SCLC augmente, la caractéristique de la densité de courant – tension « J(V) » change. Le transport de porteurs de charges est influencé par les centres de piégeages et le courant sera limité par des pièges. La densité de courant J(V) reflète, alors, le transport de charges dans le matériau où les charges sont transportées par "Hopping " sauts.

En considérant une distribution exponentielle des énergies de piégeages (zone III et zone IV de la figure IV.3 Log(J) versus Log(V)), la relation de Mott et Gurney précédente devienne :

$$J = q \mu_p N_v \left( \frac{\epsilon_0 \epsilon_r}{q P_t k T_c} \right)^{\ell} \frac{V^{\ell+1}}{d^{2\ell+1}} \quad (\text{IV-9})$$

Où  $\ell + 1 = m$ ,  $P_t$  est la densité de piège par unité d'énergie à  $E_v$ ,  $\ell = \frac{T_c}{T}$  avec  $T_c$  est la température mesurant la distribution exponentielle des pièges à l'intérieure de la bande

interdite et détermine la forme de l'exponentielle. Dans ce cas la distribution de pièges est donnée par la fonction :

$$P(\varepsilon) = P_t \exp\left(\frac{-E_t}{kT}\right) \quad (\text{IV-10})$$

Où  $P(\varepsilon)$  est la concentration de pièges par unité d'énergie et est fonction de l'énergie  $E$  au-dessus de  $E_v$ .

La concentration totale de niveaux de pièges à l'intérieure de la bande interdite est donnée par :

$$N_t = P_t kT_c \quad (\text{IV-11})$$

Les zones III et IV du courbe  $\log(J) \propto \log(V)$  déterminent des pentes de valeur  $m_1 = 4.8$  et  $m_2 = 6.6$ , respectivement c'est-à-dire  $(J \propto V^{4.8} \text{ and } J \propto V^{6.6})$ . Ainsi les valeurs de  $\ell$  sont respectivement :  $\ell_1 = 3.8$  et  $\ell_2 = 5.6$ . Les températures caractéristiques de ces 2 zones ont des valeurs respectives de  $T_{c1} = 1132^\circ\text{k}$  et  $T_{c2} = 1668^\circ\text{k}$ .

En prenant la valeur de la permittivité relative du NiPc déduite des mesures de la capacitance et qui est estimée à  $\varepsilon_r = 2.7$ ,  $N_v = 10^{27} \text{m}^{-3}$  [14] et la valeur de la mobilité  $\mu_p$  tirée à partir de la zone Ohmique on obtient par l'utilisation de l'équation :

$$J = q \mu_p N_v \left(\frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r}{q P_t k T_c}\right)^\ell \frac{V^{\ell+1}}{d^{2\ell+1}} \quad (\text{IV-12})$$

la valeur des centres (niveaux) de piégeages  $P_t$  concernant les films de NiPc comme:

$$P_t = 5.61 \cdot 10^{41} (\text{J}^{-1} \text{m}^{-3})$$

En utilisant l'équation  $N_t = P_t k T_c$ , on détermine la valeur de la concentration totale de niveaux de pièges :

$$N_t = 6.35 \cdot 10^{21} \text{m}^{-3}.$$

Pour des tensions de polarisations supérieures à **3.9V** (voir figure IV.3 région V) la loi en puissance deux (2) vérifie le comportement de  $J(V)$  et ceci peut être décrite par la loi de Child

donnée par :

$$J_{SLC} = \frac{9}{8} \mu \epsilon_0 \epsilon_r \frac{V^2}{d^3}$$

Ce comportement de  $J(V)$  peut être interpréter par un remplissage complet des sites de défauts à l'intérieure de la bande interdite et ainsi les électrons injectés participent directement à la conduction.

**Remarque :**

En polarisation directe le courant direct augmente de manière exponentielle avec l'augmentation de la tension en régime faible tension. Cette dépendance peut être attribuée à la formation d'une zone de déplétion entre l'électrode d'or (Au) et le matériau semi-conducteurs NiPc (états dipolaires).

Il a été montré que cette barrière de Schottky disparaît lorsque la tension appliquée est supérieure à la valeur de  $V=0.6$  eV (NiPc). Au-delà de cette tension, le courant est principalement dû à la résistance du bulk de la couche du matériau plutôt que par l'électrode d'interface.

**Conclusion :**

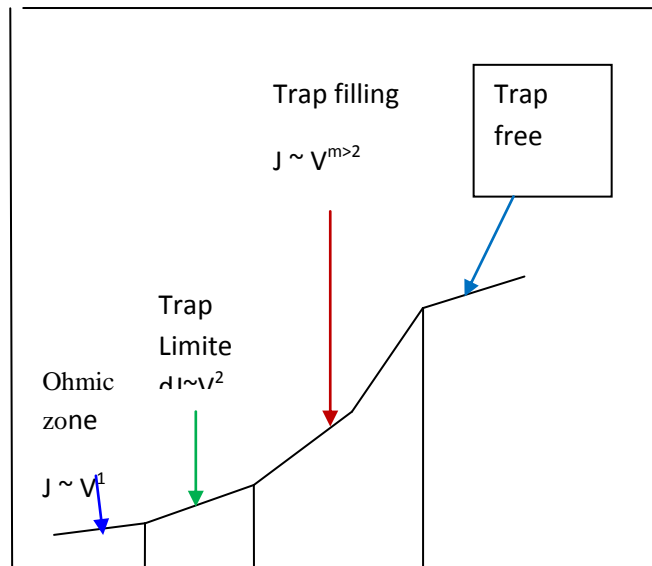
A partir de l'analyse des caractéristiques de la densité de courant  $J$  en fonction de la tension appliquée  $V$  sur des films mince de NiPc on a trouvé que la conduction devienne gouvernée par charges d'espace lorsque la tension appliquée dépasse la tension de transition  $V_t$  telle que :

$$V_t = \left( \frac{P}{N_v} \right)^{\frac{1}{i}} \frac{d^2 q N_t}{\epsilon_0 \epsilon_r} \quad (\text{IV-13})$$

La tension de transition calculée à partir de cette équation et celle tirée de la courbe  $\text{Log}(J)$ - $\text{Log}(V)$  sont sensiblement les mêmes, ayant une valeur de  $V_t=0.7\text{volt}$ . Des niveaux de pièges dans le semi-conducteur organique sont à la fois composés de distributions localisées et de distributions exponentielles caractérisées par la théorie "SCLC".

La présence de différentes pentes correspondantes à l'apparition de différents modes de piégeages et qui sont attribués à la présence de bandes (niveaux) de piégeages avec différentes énergies.

Des charges injectées à partir de l'anode (Au) affecte la conduction par modification du champ électrique interne causé par l'injection et le piégeage.



**Figure( IV.5):** Représentation logarithmique de  $J(V)$

Une analyse des courbes des figures IV.2 et IV.3 reportées à la structure Au/NiPc/Al nous donne des valeurs des paramètres  $p$ ,  $P_0$ ,  $N_t$  :

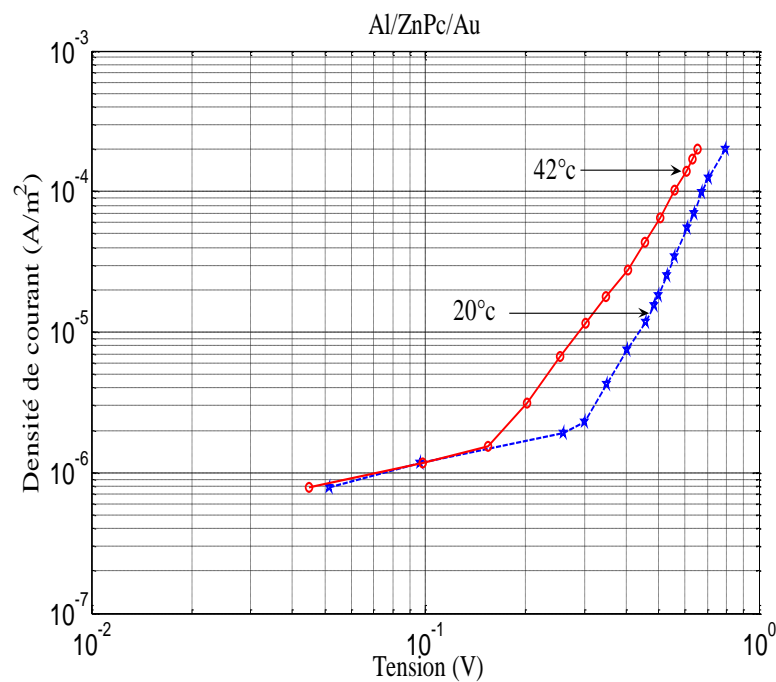
\*/ Pour  $m=4.8$ :  $T_c=1132^\circ\text{k}$ ;  $P_0 = 5.61 \cdot 10^{41} \text{J}^{-1}\text{m}^{-3}$  and  $N_t = 6.3510^{21} \text{m}^{-3}$ .

\*/ Pour  $m=6.6$ :  $T_c=1668^\circ\text{k}$ ;  $P_0=2.85 \cdot 10^{40} \text{J}^{-1}\text{m}^{-3}$  and  $N_t=6.56 \cdot 10^{20} \text{m}^{-3}$ .

### IV-2.1.3 Structure\_Au/ZnPc (3µm)/Al :

Les caractéristiques  $J(V)$  de la structure Al/ ZnPc /Au en double représentation logarithmique (Log (J) – Log (V)) dans le cas d'une polarisation directe montrées dans la figure IV.6 correspondent à l'inject

ion des trous dans la bande HOMO du ZnPc à travers l'électrode d'or (Au) et l'injection d'électrons à travers l'électrode d'Aluminium (Al) dans la bande LUMO du ZnPc.



**Figure (IV.6) :** Caractéristique densité de courant-tension pour Au/ZnPc/Al.

Ils montrent un comportement en puissance variée de la densité de courant en fonction de la tension appliquée:

$$J \propto V^m \quad (IV-14)$$

La valeur de l'exposant  $m$  indique la manière du comportement de la charge dans chaque zone du système. Ainsi on peut délimiter les différentes zones par les valeurs des tensions appliquées :

**i/** Pour des faibles tensions appliquées en directes la pente de la courbe  $\text{Log}(J)$  Vs  $\text{Log}(V)$  est de l'ordre de l'unité ( **$m=0.8$** ) (voir figure IV.6). Dans cette rangée de tensions la densité de courant est linéaire à la tension de polarisation et elle est déterminée par le mouvement des porteurs libres présents dans le bulk du matériau comme quoi cette pente indique un comportement ohmique due au transport de porteurs générés thermiquement. Donc dans cette région on peut appliquer la relation d'ohm exprimée par :

$$J_{\Omega} = pq\mu \frac{V}{d} \quad (\text{IV-15})$$

Où **p** représente la concentration de trous activés thermiquement dans la bande de valence, **d** est la distance entre les deux électrodes (épaisseur du film).

**ii/** Au-delà de cette zone ohmique et à partir de la tension appliquée égale à 0.26V la valeur de la pente change et elle est supérieure à l'unité ( **$m \geq 2$** ) indiquant un changement dans le comportement du porteur de charge. Ce comportement est similaire à celui se trouvant dans une région gouvernée par un courant limité par charge d'espace activée thermiquement (TSCLC) et ayant une distribution exponentielle de pièges dans le gap du matériau organique. Donc on peut dire que le mécanisme de transport de charge dans cette zone est contrôlé par la présence de niveaux de pièges distribués de manière exponentielle dans la bande interdite ( **$m \geq 2$** ) ( **$m=3.8$  and  $m=5$** ) c'est à dire que  **$J \propto V^{3.8}$  and  $J \propto V^5$** ). Les différentes valeurs des pentes de la courbes  $\text{Ln}(J)$ - $\text{Ln}(V)$  montrent les différents modes de piégeages attribués à la présence de centres de pièges avec différents niveaux d'énergies. Cette zone représente une instabilité, probablement attribuée à la présence d'interface entre la couche organique et le contact métallique et à la transition de l'état Ohmique à l'état SCLC Dans cette zone, la conduction est décrite par Lampert [3,4,5] par la relation :

$$J_{SCLC} = q\mu N_v \left( \frac{\epsilon_r \epsilon_0}{qP_0 k_B T_c} \right)^l \cdot \left( \frac{V^{l+1}}{d^{2l+1}} \right) \quad (\text{IV-16})$$

Où  $P_0$  est la densité de pièges par unité de rangée d'énergie dans le bord de la bande de valence. Le terme  $(l+1)$  représente l'exposant de puissance  $m$  et avec  $l = T_c/T$  où  $T_c$  définit la température caractéristique pour la distribution exponentielle des pièges dans les films de métallophthalocyanines (MePc) et décrit la manière de la chute de centres de piégeage en fonction de l'énergie. Cette variation est donnée par la relation:

$$P(E) = P_0 \exp(-E/K_B T_c) \quad (\text{IV-17})$$

Les pentes d'exposants  $m=3.8$  et  $m=5$  conduisent à des valeurs de  $l$  égales à **2.8** et **4**, respectivement. A partir de ces résultats des températures caractéristiques de distribution de pièges sont obtenues et ont des valeurs de  $T_c=820^\circ\text{k}$  and  $T_c=1172^\circ\text{k}$  pour une température ambiante  $293^\circ\text{k}$ . La concentration totale de pièges  $N_t$  a été estimée à partir de l'évaluation de l'intégral :

$$N_t = \int P(E) dE = \int P_0 \exp(-E/K_B T_c) = P_0 K_B T_c \quad (\text{IV-18})$$

La tension de transition  $V_T$  entre la région de conduction Ohmique et celle limitée par charge d'espace dominé par une distribution exponentielle de pièges est donnée par:

$$V_t = \left( \frac{p}{N_v} \right)^{\frac{1}{l}} \frac{d^2 q N_t}{\epsilon_0 \epsilon_r} \quad (\text{IV-19})$$

Nous pouvons calculer la densité de charge moyenne dans la région SCLC par l'utilisation de l'équation:

$$Q \cong q N_v \left( \frac{\epsilon_0 \epsilon_r V}{q d^2 N_t k T_c} \right)^l \quad (\text{IV-20})$$

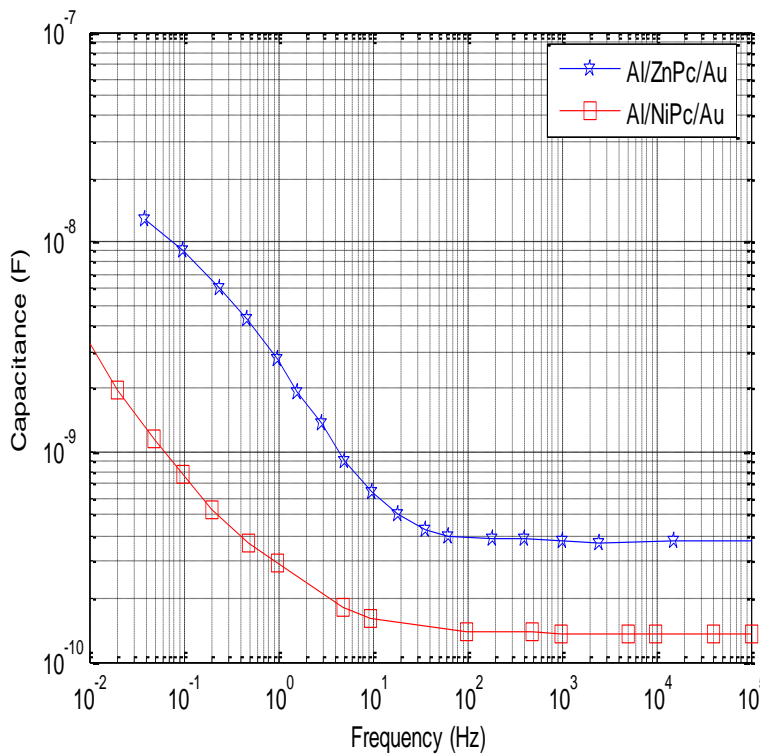
Afin d'estimer les valeurs de la concentration des trous  $p$  et les paramètres de la distribution des pièges, en particulier  $N_t$  and  $P_0$ , il est nécessaire de prendre des valeurs de la permittivité relative  $\epsilon_r$  déduite des mesures de la capacité pour des fréquences élevées (supérieure à  $10^4\text{Hz}$ ) Figure IV.7 [2]. La mobilité  $\mu_p$  est calculée à partir de la densité de courant dans la zone Ohmique. Concernant la valeur de la densité d'états effectifs  $N_v$  en bord

de la bande de valence est souvent estimé à un état électronique par molécule soit  $N_v=10^{27} \text{m}^{-3}$ . La permittivité diélectrique du  $ZnPc$  and du  $NiPc$  est calculée à partir des courbes de la figure IV.7 en utilisant la relation :

$$C = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r A}{d} \tag{IV-21}$$

Où  $C$  est la capacité mesurée en hautes fréquences laquelle est supposée égale à la capacité géométrique du matériau,  $A$  est la surface effective (surface commune entre les deux électrodes),  $\epsilon_0$  est la permittivité de l'air et  $\epsilon_r$  est la capacité diélectrique de l'échantillon.

Le calcul donne des valeurs de  $\epsilon_{r, ZnPc} = 3.4$  and  $\epsilon_{r, NiPc} = 2.7$  [15,16,17].



**Figure( IV.7):** Variation de  $C_p(\omega)$ .

La figure IV.6 montre la dépendance de la densité de courant en fonction de la tension appliquée en représentation double logarithmique  $\ln(J)-\ln(V)$  pour deux températures, respectivement de  $20^\circ\text{C}$  et  $42^\circ\text{C}$ . Pour chaque température on distingue principalement deux grandes zones distinctes. Une première zone correspondante à de faibles tensions de

polarisations où la pente est approximativement égale à l'unité et une deuxième zone concernant des valeurs de la tension de polarisation supérieure à la tension de transition  $V_t = 0.26V$ , où la pente est approximativement égale à  $m = 3.8$ .

L'analyse des courbes de la figure IV.6 donne des résultats suivants :

a) **Au-dessous** de  $V_t = 0.26V$  et en utilisant une valeur moyenne de la mobilité  $\mu_h = 1.12 \cdot 10^9 \text{ m}^2 \text{ v}^{-1} \text{ s}^{-1}$  [18], on obtient une valeur moyenne de la concentration des trous  $p = 1.7 \cdot 10^{17} \text{ m}^{-3}$

par l'utilisation de la loi d'Ohm :  $J_\Omega = pq\mu \frac{V}{d}$ .

b) **Au-dessus** de la tension  $V_t = 0.26V$ , la densité de courant suit une loi en puissance avec un exposant  $m = 3.8$ , donnant une valeur de  $I = 2.8$  et une température caractéristique  $T_c = 820^\circ \text{K}$  pour une température de mesure égale à l'ambiante  $293^\circ \text{K}$ .

A partir des relations citées précédemment, une valeur moyenne de la densité de pièges par unité de rangée d'énergie en bord de bande de valence est déduite et elle est de l'ordre de  $P_0 = 1.78 \cdot 10^{42} \text{ J}^{-1} \text{ m}^{-3}$  and  $N_t = 2.01 \cdot 10^{22} \text{ m}^{-3}$ . La tension seuil  $V_t$  calculée est égale à  $0,245V$  et elle est en bon accord avec la valeur expérimentale.

**Au-dessus** de la tension  $V_t = 0.3V$ , l'exposant de la courbe  $\ln(J) - \ln(V)$  est supérieure ou égale à  $m = 5$  ce qui implique une valeur de la température caractéristique  $T_c = 1172^\circ \text{K}$ . Une valeur moyenne de la densité de pièges en bord de bande de valence est égale à  $P_0 = 1.2 \cdot 10^{41} \text{ J}^{-1} \text{ m}^{-3}$  et la densité totale de pièges est estimée à  $N_t = 1.8 \cdot 10^{22} \text{ m}^{-3}$ .

### Conclusion :

L'ensemble des valeurs obtenues des paramètres  $\epsilon_r$ ,  $\mu_h$ ,  $p$ ,  $P_0$  et  $N_t$  à la fois pour le NiPc et le ZnPc sont en bon accord avec ceux mentionnées dans la littérature [19-26] tableau (IV.1) :

Paramètres	$\epsilon_r$	$\mu_h(\text{m}^2\text{v}^{-1}\text{s}^{-1})$	$P_0(\text{J}^{-1}\text{m}^{-3})$	$N_i(\text{m}^{-3})$	$P(\text{m}^{-3})$
ZnPc nos résultats	3.4	$1.12 \cdot 10^{-9}$	$1.78 \cdot 10^{42}$	$2.014 \cdot 10^{22}$	$1.7 \cdot 10^{17}$
NiPc nos résultats	2.7	$6.5 \cdot 10^{-11}$	$5.61 \cdot 10^{41}$	$6.351 \cdot 10^{21}$	$1.7 \cdot 10^{17}$
CuPc		$6.5 \cdot 10^{-11}$	$3.55 \cdot 10^{43}$	$3.671 \cdot 10^{23}$	
PbPc	3.57	$6.05 \cdot 10^{-10}$	$2.79 \cdot 10^{43}$	$2.971 \cdot 10^{23}$	$1.6 \cdot 10^{18}$
FePc		$6.05 \cdot 10^{-10}$	$2.0 \cdot 10^{43}$	$2.0 \cdot 10^{23}$	$1.0 \cdot 10^{18}$
CdPc	3.08	$1.6 \cdot 10^{-8}$	$2.0 \cdot 10^{43}$	$1.98 \cdot 10^{25}$	$1.04 \cdot 10^{18}$
SiPc	3.72	$6.7 \cdot 10^{-6}$	$2.17 \cdot 10^{43}$	$3.8 \cdot 10^{24}$	$4 \cdot 10^{18}$
H <sub>2</sub> Pc		$6.25 \cdot 10^{-7}$	$2.17 \cdot 10^{43}$	$1.6 \cdot 10^{26}$	$8.0 \cdot 10^{18}$

Tableau (IV.1) Paramètres des matériaux calculés

## IV.2.2 : Polarisation inverse :

### IV.2.2.1 : Caractéristiques en inverse de la densité de courant:

La valeur de la densité de courant inverse est beaucoup plus faible que celle obtenue en polarisation directe. Les courbes en représentation semi-logarithmique  $\ln(J)-V^{1/2}$  sont présentées sur la figure IV.8. La zone linéaire de la courbe peut être analysée en termes de mécanisme d'abaissement du champ connue sous l'appellation d'effets Schottky et effets Poole-Frenkel [27]. Le modèle Poole-Frenkel est une émission thermique de porteurs de charge à partir de centres de pièges localisés dans le bulk du matériau dont la hauteur de barrière est diminuée par l'application d'un champ électrique [28]. La réduction de l'énergie potentielle peut augmenter la probabilité qu'un électron excité thermiquement quitte le piège et devenir libre (électron de conduction). Donc l'émission de Poole-Frenkel est similaire à celle de Schottky et souvent on parle d'émission Schottky interne pour désigner l'émission de Poole-Frenkel.

L'équation générale décrivant ces deux types de comportements sont données par Simmons [29] :

$$J = A^* T^2 \exp\left(\frac{-\phi_s}{K_B T}\right) \exp\left(\frac{q\beta_s V^{1/2}}{K_B T V^{1/2}}\right) \quad (\text{IV-22})$$

Pour une conduction type Schottky, avec  $A^* = 1.2 \cdot 10^{-6} \text{ Am}^{-2}$  and  $\phi_s$  est la hauteur de la barrière.

Dans le cas d'une conduction type Poole-Frenkel l'expression de la densité de courant est prise sous la forme suivante:

$$J = J_0 \exp \left( \frac{q\beta_{PF} V^{1/2}}{K_B T V^{1/2}} \right) \quad (\text{IV-23})$$

Avec  $J_0 = \sigma_0 E$  est la densité de courant pour le champ de faible intensité et  $\sigma_0$  est la valeur de la conductivité pour le champ de faible intensité.

$\beta_s$  et  $\beta_{PF}$  sont, respectivement, les coefficients d'abaissement du champ concernant les effets de Schottky et de Poole-Frenkel.

Les valeurs théoriques des coefficients  $\beta_s$  et  $\beta_{PF}$  sont données par l'expression suivante :

$$2\beta_s = \beta_{PF} = \left( \frac{q}{\pi\epsilon_0\epsilon_r} \right)^{1/2} \quad (\text{IV-24})$$

Lesquels conduisent aux valeurs suivant:

$$\beta_s = 2.29 \cdot 10^{-5} \text{ eV m}^{1/2} \text{ V}^{-1/2} \text{ et } \beta_{PF} = 4.58 \text{ eV m}^{1/2} \text{ V}^{-1/2}.$$

La valeur de  $\beta$  calculée à partir du gradient du trace de la courbe précédente est  $1.2 \cdot 10^{-5} \text{ eV m}^{1/2} \text{ V}^{-1/2}$ . La différence observée entre les valeurs théoriques et celles expérimentales de  $\beta_s$  est attribuée à une déplétion partielle de l'épaisseur du film. En utilisant l'équation suivante:

$$J = A^* T^2 \exp \left( \frac{-\phi_s}{K_B T} \right) \exp \left( \frac{q\beta_s V^{1/2}}{K_B T V^{1/2}} \right) \quad (\text{IV-25})$$

La hauteur de la barrière à l'interface Al / PcNi est évaluée à  $\Phi_B = 0.93 \text{ eV}$ .

#### Remarque :

Les valeurs du courant mesurées en inverse sont très petites, pratiquement à la limite de nos équipements de mesures.

### IV.3 : Mesures en alternatif :

L'étude des matériaux moléculaires en fonction de la variation de la fréquence, de la température et de la tension continue de polarisation est nécessaire afin qu'on puisse investiguer les propriétés dynamique (la conductance, la capacitance et le facteur de perte), les processus de relaxation, l'existence et la localisation des états localisés et le mécanisme chimique associé à la formation de la zone de déplétion. Ces mesures fournissent un lot d'information sur l'intérieur du matériau où la conductivité est relativement faible et nous aide à distinguer entre la conduction dans des états localisés et celle dans la bande permise libre [30].

La structure sandwich « Au/MePc / Au (Al) » a été utilisée pour investiguer les propriétés des films de ZnPc et NiPc.

L'étude en continue de ces films a montré que la conductivité est favorisée par une conduction limitée par charge d'espace "SCLC".

La théorie de la conduction dans la zone de charge d'espace ayant une distribution exponentielle des pièges est proportionnelle à la puissance de la tension appliquée [30] et peut être écrite selon l'expression ci-dessous :

$$J \propto V^{m+1} \quad \text{ou} \quad J = K \frac{V^{m+1}}{d^{2m+1}} \quad (\text{IV-26})$$

Comme la conductance  $G_p$  est proportionnelle à la tension continue superposée, donc on peut écrire:

$$G_p \propto (J/V) \propto V^m \quad \text{et} \quad J = k \frac{V^m}{d^{2m+1}} \quad (\text{IV-27})$$

La linéarité des courbes  $\text{Ln}(J) - \text{Ln}(V)$  implique que la conductance alternative  $G_{ac}$  des trous dans le matériau moléculaire de phthalocyanines réponde au mieux à la théorie de la conduction SCLC ayant une distribution exponentielle de pièges dans la bande interdite du

semi-conducteur et cette idée est confirmée par l'Indépendance de la capacitance de la tension continue superposée. Les mesures de la conductivité alternative dans différents échantillons de métalophthalocyanines "MePc" ont montré une dépendance en puissance avec la fréquence angulaire ( $\omega$ ) du signal alternatif [31] :

$$\sigma_{ac}(\omega) = A\omega^n = \sigma_{ac(0)} \exp(-E'_{act} / kT). \quad (IV-28)$$

Ce type de comportement est souvent attribué à l'inhomogénéité de la couche causée par l'absence d'ordre à longue distance. Les mesures de la conductivité totale ont été réalisées sur des films minces de ZnPc et NiPc obtenus par évaporation thermique sous un vide de l'ordre de  $10^{-6}$  Torr dans un intervalle de fréquences ( $10^{-2}$ -  $10^5$ ) Hz pour différentes températures fixées et aussi avec différents voltages continus superposés.

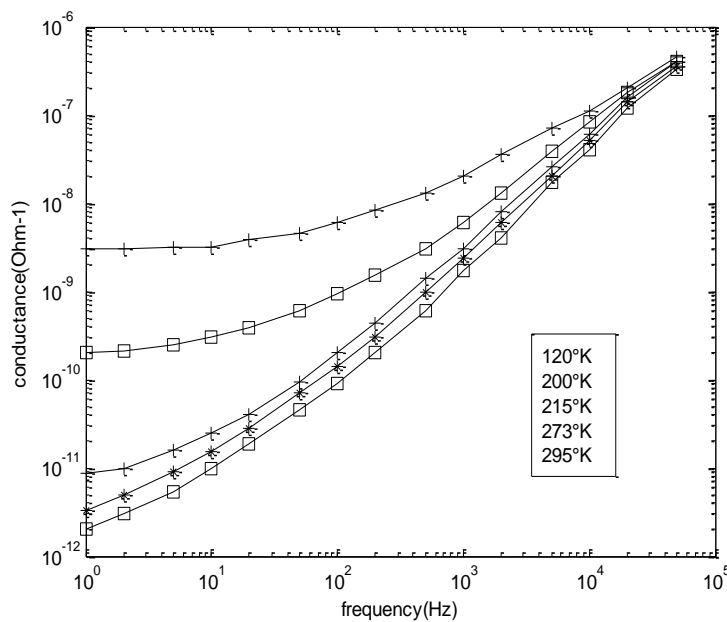
L'analyse des résultats obtenus nous renseigne sur le type de mécanisme de transport et les caractéristiques du diélectrique.

### IV.3.1 : Mesures en alternatif en fonction de la température :

La figure IV.9 présente plusieurs représentations logarithmiques de la conductance alternative  $G_{ac}$  de films de ZnPc en fonction de la fréquence 'f' pour différents températures (**200°k, 215°k, 273°k, and 298°k**). L'épaisseur de la couche employée de ZnPc est de  **$2 \cdot 10^{-6}$  m** et la surface effective estimée commune entre les deux contacts est de l'ordre de  **$2 \cdot 10^{-5}$  m<sup>2</sup>**. Les courbes  $\ln(G_p)$  versus  $\ln(\omega)$  obtenues nous révèlent le comportement alternatif du système. Il est évident que la conductance en alternatif dépend à la fois de la fréquence angulaire  $\omega$  et de la température **T** et augmente avec l'augmentation des deux paramètres. Cette dépendance de la conductivité avec la fréquence est un indicateur d'une conduction par sauts pour des températures assez basses et des fréquences assez élevées [32-35]. On peut voir à partir des courbes de la figure ci-dessous que pour des températures au-dessous de **273°k**, la dépendance de la conductance alternative est gouvernée par une loi en puissance de la fréquence angulaire :

$$G_p(f, T) = A \omega^s \quad (\text{IV-29})$$

avec **A** est une constante complexe de proportionnalité et  $\omega$  est la fréquence angulaire " $\omega=2\pi f$ ". L'exposant "**s**" est un paramètre dépendant de la fréquence et ayant une valeur égale ou inférieure à l'unité. La dépendance de "**s**" à la température **T** détermine le mécanisme de conduction dans le matériau.



**Figure (IV.8) :** Variation de la conductance en fonction de la fréquence.

A la limite des basses fréquences la conductance tend vers valeur constante par contre pour des fréquences très grandes la conductance vérifie la loi en puissance.

En basses fréquences la conductance (**G<sub>p</sub>**) est fortement liée à la température **T**. Sur la figure(IV.8) on voit bien que la conductance augmente avec l'augmentation de la température et quelle devienne indépendante de la fréquence au-delà d'une fréquence de coupure  $\omega_c$ . Cette dernière se déplace vers des fréquences élevées lorsque la température **T** augmente [36,37]. Elle délimite le faible signal de la conductance où les mêmes valeurs de la

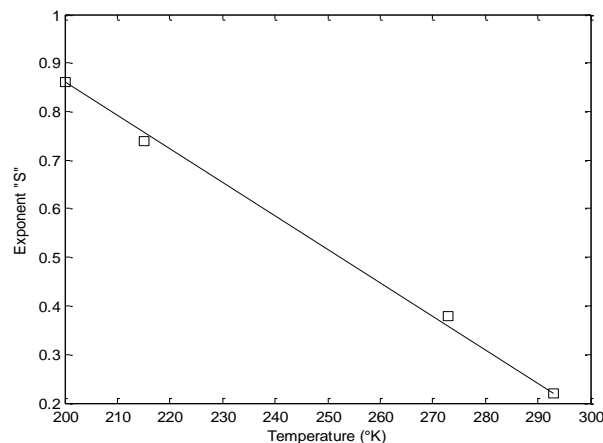
conductance du courant direct et de la conduction par sauts sont obtenues. Ainsi la conductance en continue représente celle en alternative à la limite où  $\omega$  tend vers zéro (**0**).

La Figure (IV.9) montre la variation de l'exposant "s" avec la température T. Les valeurs de l'exposant (s) sont déterminées à partir de la partie linéaire des courbes de Ln(J) versus Ln(V) prises pour plusieurs températures [38] :

$$s = \frac{d(\log \sigma ac)}{d(\log \omega)} \quad (\text{IV-30})$$

L'augmentation de l'indice s avec la fréquence pour des températures faibles est probablement due à la transition progressive entre différents zones de sauts.

Une valeur mesurée de l'indice  $s > 1$  est obtenue à des fréquences dépassant  $10^4$  Hz [39] et elle est attribuée par plusieurs auteurs à l'effet de contact.

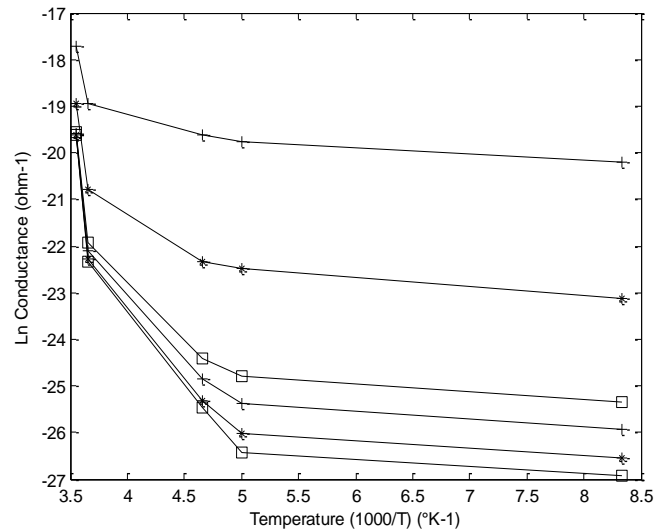


**Figure (IV.9):** Variation de "s" Vs temperature.

Les courbes de la figure IV.9 montrent une augmentation graduelle de la conductance en fonction de la fréquence et une diminution de la valeur de l'indice "s" avec l'augmentation de la température T. Ce comportement indique la présence d'un mécanisme de conduction multi sauts dans le ZnPc et il est consistant avec le modèle de sauts de barrière corrélée pour les porteurs au-dessus de la barrière séparant les sites dans une distribution [40]. L'augmentation de l'exposant s avec les fréquences en basses températures et probablement reliée à une transition progressive entre différents régions de sauts.

La valeur de l'indice  $s > 1$  a été aussi observée par plusieurs auteurs pour des valeurs de fréquences supérieures à  $10^4 \text{ Hz}$  [41].

La variation de la conductance alternative "Gp" versus  $(10^3/T)$  a été étudiée pour différentes valeurs de fréquences dans différentes rangées de températures. Les résultats obtenus sont présents dans la figure (IV.10).



**Figure( IV.10) :** Variation de Ln (Gp) Vs  $(10^3/T)$ .

La figure (IV.10) montre que la conductance augmente de manière non-linéaire avec l'augmentation de la température pour l'ensemble des fréquences. On peut constater qu'en basses températures que la conductance est dépendante de la fréquence avec une énergie d'activation de faible valeur ( $\sim 0.02 \text{ eV}$ ). Ceci peut être attribué à une conduction par sauts assisté thermiquement des porteurs de charges entre états localisés. De la forme des courbes on peut déduire trois valeurs de l'énergie d'activation correspondantes à trois rangées de températures. Les valeurs des énergies d'activations sont calculées à partir des pentes des courbes Log (Gp) Vs  $(10^3/T)$  à une fréquence fixée en utilisant l'expression suivante :

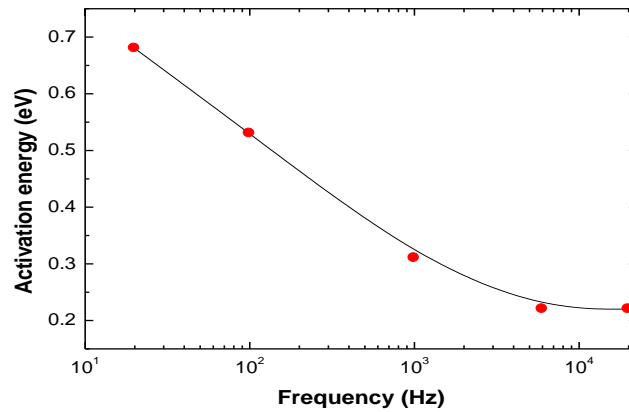
$$\sigma = \sigma_0 \exp(-\Delta E/kT), \quad (\text{IV-31})$$

avec  $\sigma_0$  est la valeur de la conductivité  $\sigma$  pour une température très élevée ( $T=\infty$ ). Dans le tableau ci-dessous on a listé les valeurs de l'énergie d'activation mesurées en électrons volts (eV) dans différentes rangées de températures et à plusieurs valeurs de la fréquence.

Freq(Hz)	293-273(T)	273-200(K)	200-120(K)
1	0.78	0.26	0.018
5	0.74	0.18	0.020
10	0.73	0.17	.018
$10^2$	0.55	0.12	0.018
$510^2$	0.52	0.11	0.020

**Tableau(IV.2):** valeurs de  $\Delta E_{act}$  pour différentes valeurs de la fréquence

Les valeurs de  $\Delta E$  obtenues décroissent avec l'augmentation de la fréquence pour l'ensemble des températures utilisées. Cet comportement a été attribué à une conduction par sauts entre états électroniques localisés par plusieurs auteurs dans différents métallophthalocyanines telles que CuPc [42] H2Pc [43], and FePc [44]. L'augmentation de l'amplitude de la fréquence améliore le saut électronique entre états localisés et par conséquent une diminution de l'énergie d'activation avec la fréquence [45]. Ainsi l'existence de plusieurs niveaux de piègeages est confirmée par la présence de plusieurs segments de droite dans la représentation  $\ln(Gp)$  vs.  $(10^3/T)$ .



**Figure( IV.11) :** variation de l'énergie d'activation en fonction de la fréquence

Donc on peut dire que l'augmentation de la fréquence appliquée améliore les sauts électroniques entre états localisés par abaissement de l'énergie d'activation ou de façon générale par abaissement de la barrière entre sites localisés [9]. Cet aspect est similaire à l'effet Poole-Frenkel discuté précédemment dans le des mesures continu.

La conductivité dans les métallophthalocyanines est due à la fois aux sauts de trous et au transport de charge via les états excités. Dans un tel cas la conductivité est souvent décrite par une relation type :

$$\sigma = A \exp(-E_1/KT) + B \exp(-E_2/KT) + C \exp(-E_3/KT). \quad (\text{IV-32})$$

Où  $E_i$  représente les énergies d'activations nécessaires pour les porteurs de charges excites à travers la bande de conduction. L'existence de niveaux de pièges est confirmée par la présence de plus de zones linéaires dans la représentation  $\ln(Gp)$  vs  $(10^3/T)$ .

La variation de la capacitance en fonction de la fréquence décroît de manière relativement faible sur une rangée de fréquences moyennes et demeure indépendante pour des fréquences élevées. Cependant, lorsque la température augmente la capacité mesurée en basses fréquences augmente de manière remarquable. Pour des valeurs de fréquences appliquées dépassants  $10^2\text{Hz}$  la capacité mesurée commence à être indépendante de la

température et s'approche à une valeur constant égale à  $210^{-10}$  farads. L'augmentation de la capacitance pour des températures élevées et pour des fréquences faibles est probablement due à une polarisation de l'espace de charge induite par une augmentation du nombre de porteurs libres par suite à l'augmentation de la température.

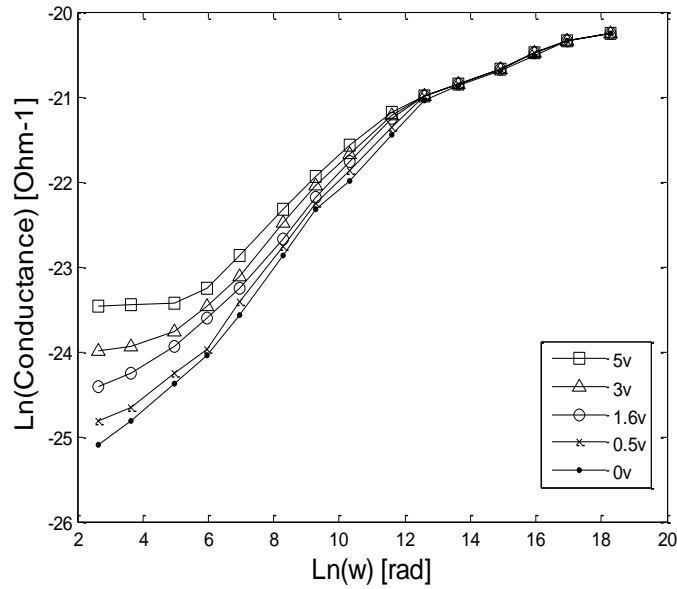
### **IV.3.2 : Mesures en alternatif en fonction de la tension superposée :**

#### **IV.3.1 : Structure Al-ZnPc-Au:**

La représentation en double logarithmique  $\text{Ln}(G_p)$  versus  $\text{Ln}(\omega)$  pour différentes valeurs de tensions continues directes superposées à la tension alternative mesurée à la température ambiante ( $300^\circ\text{K}$ ) et est portée sur la figure IV.13. Pour une rangée de fréquence comprise entre 1 HZ et 500 HZ une relation de dépendance de la conductance avec la tension continue superposée est observée où pour des fréquences élevées la conductance est indépendante de la tension continue appliquée. Ceci est corrélé avec les propriétés électriques du (bulk) du matériau lequel est plus conducteur.

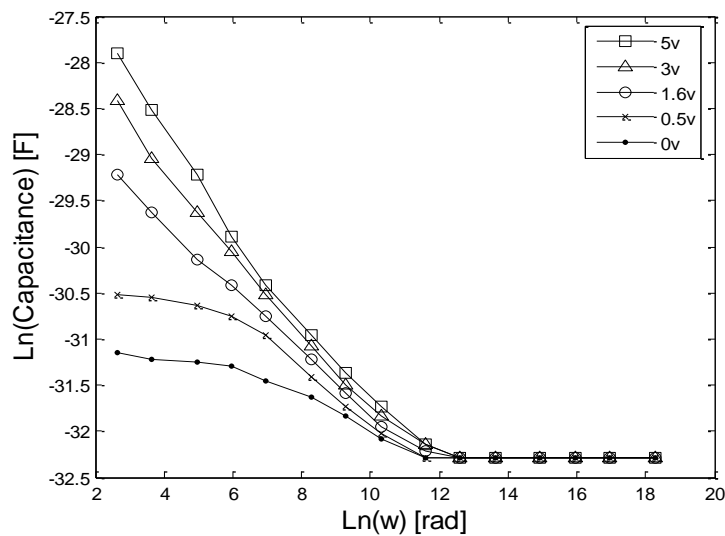
L'augmentation de la conductance avec la tension continue appliquée dans la région de fréquences moyennes est probablement causée par injection de porteurs renforcée à l'interface.

Une représentation  $\text{Log}(G_p)$  Vs  $\text{Log}(V)$  est portée sur la figure (IV.12) et les valeurs des pentes  $m$  obtenues sont de l'ordre de 1.6 par fitting des données expérimentales. Cette linéarité implique que la conductance des trous dans le semi-conducteur moléculaire suit la distribution exponentielle de pièges en régime SCLC. Les porteurs peuvent être piégés par des défauts chimiques (impuretés) ou physiques (dislocations).



**Figure( IV.12):** Variation de la conductance Vs fréquence pour différents valeurs voltages

La variation de la capacitance en fonction de la fréquence pour des valeurs fixées de la tension continue superposée en polarisation directe est montrée sur la figure IV.14 en représentation Ln (Cp) versus Ln (w). Pour une rangée de fréquences (1-10<sup>3</sup>) Hz la capacitance varie avec la tension continue appliquée où elle devienne indépendante de la tension continue appliquée au-dessus de 10<sup>3</sup>Hz s'approchant de la valeur asymptotique correspondante à la valeur géométrique de (210<sup>-10</sup>farads).



**Figure( IV.13):** Variation de la capacitance Vs fréquence pour différents valers voltages

Les propriétés de dispersion de la capacitance pour l'ensemble des fréquences utilisées sont reliées aux pièges localisés dans le gap du matériau du métallophthalocyanine (ZnPc). Dans la gamme ( $1-10^3$ ) Hz; la capacitance décroît légèrement avec l'augmentation de la tension continue à cause de la neutralisation de charges injectées dans les liaisons en surface entre les molécules du matériau et l'électrode. Plus le matériau ait une conductivité faible plus la croissance de la capacité est rapide en basse fréquence. Ce phénomène est attribué par plusieurs auteurs à l'effet de polarisation de l'électrode qui pourrait masker la relaxation en basse fréquence. Dans cette zone de fréquence, la capacité décroît légèrement avec l'augmentation de la tension superposée du fait que les charges injectées neutralisent les charges liées à la surface entre le matériau et l'électrode.

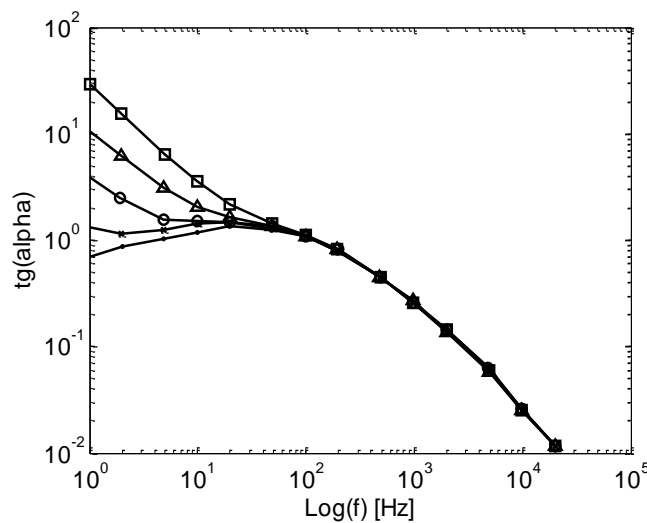
. La capacitance de la zone de charge d'espace " $C_{scr}$ " peut être mesurée seulement si cette zone ait une résistance plus élevée que celle du "bulk" du matériau. Dans cette zone de courbure de bande le champ balaye les électrons mobiles tout en laissant les donneurs chargés positivement. En utilisant l'équation de Poisson nous pouvons estimer la largeur de la zone de déplétion à partir de l'équation suivante :

$$\lambda = \sqrt{\epsilon_s \frac{V_{bi} - V_a}{2\pi q N_d}} \quad (IV-32)$$

et la capacité différentielle correspondante est donnée par la relation:

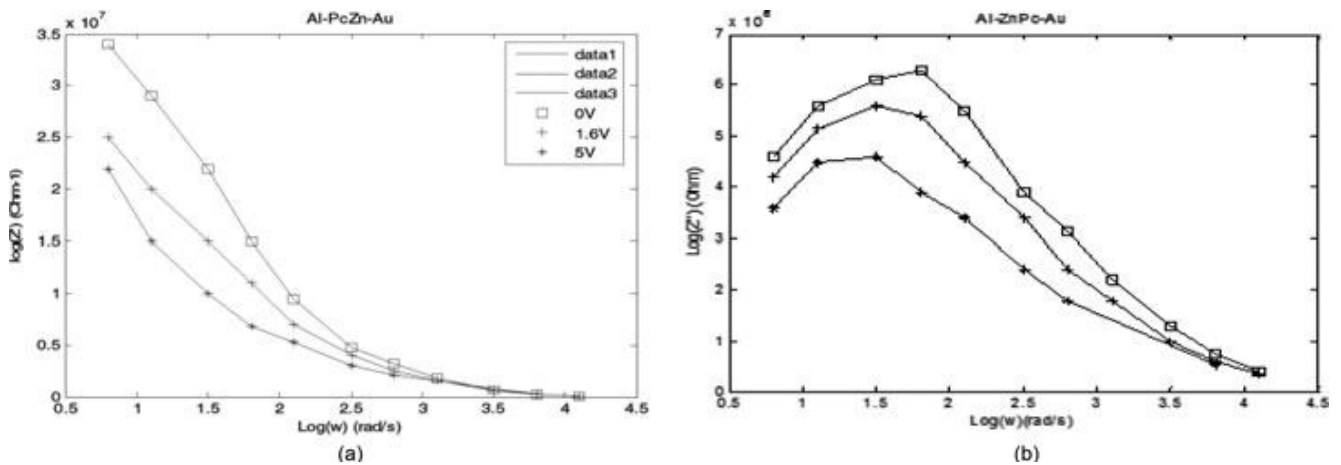
$$C = \sqrt{\frac{2\pi q \epsilon_s N_d}{V}} \quad (IV-33)$$

Le facteur de tangente de perte " $\text{tg}\delta$ " représenté par les courbes de la figure IV.15 mesurées à la température ambiante montre la présence d'un pic de relaxation en moyenne fréquence de valeur constante égale à 1.5 domicilié à la fréquence de  $10^1$ Hz. Ce pic est relié à la relaxation de transition.



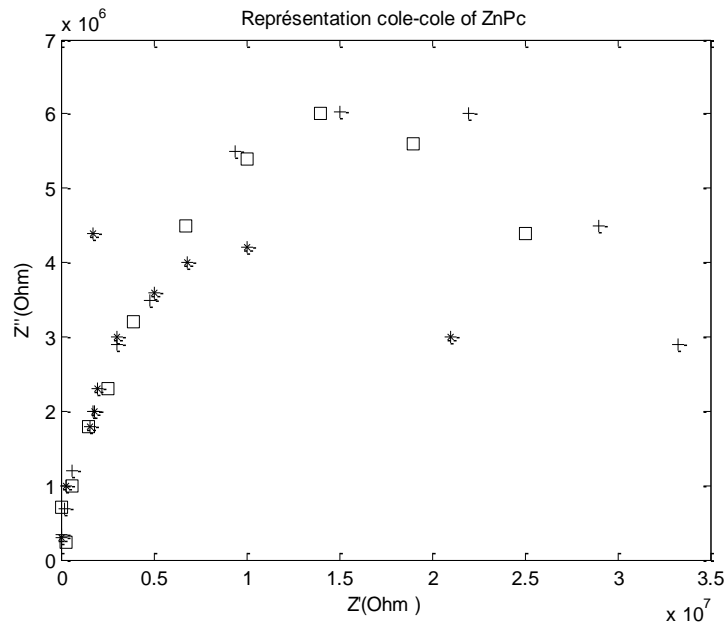
**Figure( IV.14):** variation de la tangente en fonction de la fréquence pour plusieurs valeurs de la tension de polarisation.

Les figures (IV.15a) et (IV.15b) montrent les variations de la partie réelle  $Z'(\omega)$  et imaginaire, respectivement, de l'impédance mesurée pour différentes tensions superposées. Comme on peut voir sur la figure (IV.16a) que la partie réelle  $Z'(\omega)$  décroît avec l'augmentation de la fréquence pour l'ensemble des valeurs de tensions directes appliquées impliquant un processus de relaxation dans le matériau. L'intensité de  $Z'(\omega)$  décroît en faible fréquence avec l'augmentation de la tension de polarisation. Ce comportement indique une augmentation de la conductivité alternative et ceci peut être ajouté au fait que la valeur de l'impédance  $Z(\omega)$  décroît avec l'augmentation de la tension de polarisation qui indique une réduction dans la zone de déplétion et sur la résistance d'interface. Pour des fréquences élevées ( $>5 \cdot 10^3$  Hz)  $Z'(\omega)$  converge pour toutes les valeurs des tensions indiquant une libération de porteurs de charges. La figure(IV.16b) montre clairement que la position du pic de la partie imaginaire  $Z''(\omega)$  est centré dans la zone de dispersion de la partie réelle  $Z'(\omega)$ . Ce pic se déplace vers les hautes fréquences lorsque la tension de polarisation augmente et il est attribué principalement à la relaxation de charges dans l'échantillon.



**Figure( IV.15)** : variation de fréquence dépendance of the: (a) partie réelle ( $Z'$ ) et (b) partie imaginaire ( $Z''$ ) de impédance mesurée pour différentes tensions superposées pour ZnPc.

La figure (IV.16) montre une représentation dite de Cole et Cole de la partie réelle  $Z'(\omega)$  en fonction de la partie imaginaire  $Z''(\omega)$  de l'impédance  $Z(\omega)$  pour différentes tensions de polarisation. Dans cette représentation on peut séparer les phénomènes reliés au bulk de ceux reliés à la surface. La polarisation en surface ayant des capacités élevées est caractérisée par une relaxation que le mécanisme réalisé dans le bulk. Souvent ces résultats apparaissent en deux demi-cercles dans la représentation Cole et Cole. Le demi-cercle qui apparaît en basses fréquences est attribué à la contribution de surface et l'effet du bulk est attribué par des fréquences élevées. L'interception du demi-cercle avec l'axe portant les mesures de la partie réelle donnent les valeurs des résistances en surface et en volume.



**Figure (IV.16):** Représentation de la partie imaginaire en fonction de la partie réelle.

#### IV.4 : Conclusion :

La réponse à l'application d'un faible signal alternatif à la structure Au/MePc/Al a été réalisée par les mesures d'impédance sur une gamme de température comprise entre 120°k à 298°k et en fonction de la variation d'une tension superposée entre ( 0-5) volts pour une gamme de fréquence allant de  $10^2$  à  $10^6$  Hz. La conductivité en alternative  $\sigma_{ac}$  varie selon la loi en puissance de la fréquence angulaire  $\omega^s$  dans une région de fréquence d'intervalle ( $1-10^6$ ) Hz et une température comprise entre (120-298) °K. L'exposant de la puissance  $s$  a une valeur inférieure ou égale à un (1). Cet exposant indique que le processus de conduction par saut est prédominant aux faibles valeurs de la température. La dépendance de la conductivité en alternative  $\sigma_{ac}$  avec la fréquence pour les différentes températures montre que pour des faibles fréquences ( $f < 10^4$  Hz) elle est grandement dépendante de la température. Par contre pour des fréquences supérieures à ( $f > 10^4$  Hz)  $\sigma_{ac}$  dépend principalement de la fréquence appliquée et cette dépendance décroît lorsque la fréquence augmente.

---

L'exposant  $s$  est calculé en utilisant les courbes  $\text{Log}(\sigma_{ac}) - \text{Log}(\omega)$  dans l'intervalle de température utilisée. On constate que la valeur de l'exposant  $s$  diminue graduellement avec l'augmentation de la température. Pour la gamme de températures élevées et dans la zone de faibles fréquences le mécanisme de transport est principalement du type du modèle de bande. Par contre pour les températures faibles et des fréquences élevées le transport est dominé par sauts entre états localisés. La capacité décroît avec l'augmentation de la fréquence pour l'ensemble des tensions superposées en directe pour atteindre une valeur constante en très haute fréquence. Cette valeur correspond à la valeur de la capacité géométrique de la structure. Aux faibles fréquences la capacité augmente avec l'augmentation de la tension superposée en directe.

L'énergie d'activation pour les températures utilisées et pour certaines valeurs de la fréquence sont calculées à partir de la pente des courbes de  $\log(G_p)$  en fonction de l'inverse de la température. On trouve que l'énergie d'activation diminue avec l'augmentation de la tension superposée pour une fréquence donnée. Cela facilite le saut électronique entre états localisés.

**REFERENCES:**

- [1] S. M Sze, "Metal-Semiconductor Contacts," in Physics of Semiconductor Devices, (Publishers: J Wiley & Sons, Singapore), 2nd Edition **(1981)** 250.
- [2] B.BOUDJEMA, thèse de doctorat d'état, Lyon, **(1987)**.
- [3] M. A. Lampert, P. Mark, Current Injection in Solids, Academic Press, New York, **(1970)**.
- [4] N. F. Mott, R. W. Gurney, Electronic Processes in Ionic Crystals, Oxford University Press, London and New York, **(1940)**.
- [5] A. Rose, "Space-Charge-Limited Currents in Solids", Physical Review, Vol. 97, No. 6, **(1955)**, pp. 1538 – 1544
- [6] J.Simon and J.J.André,Molecular Semiconductors,Springer Verlag,Berlin,**(1985)**.
- [7] M. A. Lampert, Phys. Rev, 103, **(1956)**, 1648–1656. doi:10.1103/PhysRev.103.1648
- [8] P.Mark,W. Helfrich, J. Appl. Phys,33, **(1962)**, 205–215. doi:10.1063/1.1728487
- [9] A.Rose, Phys. Rev, 97, **(1955)**, 1538–1544. doi:10.1103/PhysRev.97.1538
- [10] C. F Woellner, J. A Freire, J. Chem. Phys, 134, **(2011)**, 084112. doi:10.1063/1.3548884
- [11] A. J Campbell, D. D. C Bradley, D. G Lidzey, J. Appl. Phys.82, **(1997)**,6326-6342
- [12] P. N. Murgatroyd, J. Phys. D: Appl. Phy, 3, **(1970)**,151.
- [13] A.O. Abu-Hilal, A.M. Saleh, R.D. Gould, Mater. Chem. Phys. 94, **(2005)**, 165.
- [14] T.D.Anthopoulos, T.S.Shafai, phys.status.solidi A, 181, **(2000)**,569.
- [15]. Z. M Beiley, E. T Hoke, R.Noriega, J. Dacuña, G. F Burkhard, J. A Bartelt, , A.Salleo, M. F.; Toney, M. D McGehee,. Adv. Energy Mater, 1, **(2011)** 954–962.
- [16] G.H. Heilmeyer, S.E. Harrison, Phys. Rev. 132, **(1963)**, 2023
- [17] A.N. Sidorov and I.P. Kotlyer, sov.phys.opt and spectrosc, 11, **(1961)**.92.

- [18] B.Boudjema, N.Elhatib, M.Gamoudi, G.Guillaud and M.MAitrot, *Revue Phys. Appl*, 23 **(1988)**, 1127-1134.
- [19] R.D.Gould, *coord.chem.rev*, 156, **(1996)**, 237.
- [20] T.G.Abdel-Malik, R.M.Abdel-Latif, *thin.solid .films*, 305, **(1997)** 336.
- [21] S.Mammen,C.S.Menon,N.V.Unnikrisnan, *Semicond.sci.technol*, 21, **(2006)**, 677.
- [22] A.S.Riad, *physca.B*, 270,**(1999)**,148.
- [23] H.S.Soliman, M.M.El Nahass, A.M.Farid, A.A.M.Farag, A.A.El Shazly, *Eur.Phys.J.Appl.Phys*, 21, **(2003)**, 187.
- [24] Mammen Samuel, C.S.Menon, N.V.Unnikrishnan, *Matrerials Science-Poland*, Vol.25, N01 **(2007)**.
- [25] T.D.Anthopoulos, T.S Shafai, *J.Phys and Chemistry of Solids*, 64 **(2003)**, 1217-1223.
- [26] R.D.Gould and R.I.R Blyth, *Phys, Stat.sol 'a)*, 120, **(1990)**, K57.
- [27] J.Frenkel,*Phys Rev*,54,N°8,**(1938)**,647-648.
- [28] J.Frenkel,*Tech.Phys.of the USSR Vol5,N°9*,**(1938)**,685-695.
- [29] J.G.Simmons,*Phys Rev Letters*,Vol15,N°25,**(1965)**,96.
- [30] E. M El-Menyawy, H. M Zeyada, , M. M. El-Nahass, *Solid State Sci.*, 12, **(2010)**, 2182.
- [31] M.E. Azim-Araghi, D. Campbell, A. Krier, A. Collins, *Semicond. Sci. Technol.* 11, **(1996)**,
- [32] S.M.Hraibat, M.L.Rushdi, M.M. Kitaneh, M.M.Abu-Samreh, M.M.Salah, *J. Semicond.*, 34, **(2013)**, 2001.
- [33] N. M. Khusayfan, *Austr. J. Basic Appl. Sci.*, , 5, **(2011)**,1290-1295.
- [34] P. Kalugasalam, S. Ganesan, *Chalcogenide Lett.*, 6, **(2009)**, 469-476.
- [35] B. Boudjema, *Doctoral Thesis*, Lyon France, **(1987)**.
- [36] P.J.Reucroft; F.D.Mullins, *J.Chem.Phys*, 58, **(1973)**, 2918.
- [37] M.Kuwagaki,J.Shrafugi,Y.Inuishi,*Solid Stat Com*,52,**(1974)**,555-557.
- [38] S. Darwish, *Inter. J. Pure Appl. Phys*,1(2), **(2005)**,165-172.
- [39] M.Pope, C. E. Swenberg, *Electronic Processes in Non CrystallineMaterials*. Oxford University Press: New York, **(1979)**.

- [40] A. R.; Gomez, C. M. S.; Hernandez, C. M. S.; Levin, J. A.; Alatore, J. A.; Huitronand, M. S. Vergara, Mater, 7, **(2014)**, 6585-6603
- [41] A.; Wilson, R. A. Collins, Sensors Actuators, 12, **(1987)**, 389-403
- [42] H. M.; Zeyada, M. M. El-Nahass, Appl. Surf. Sci, 254(6), **(2008)**,1852-1858
- [43] N. M Amar, A. M.; Saleh, R. D. Gould, Appl. Phys. A **(2003)**, 76, 77.
- [44] J .Le Moigne, R.; Even, J. Chem. Phys,83, **(1985)**,6472.
- [45] S.Sivamalar, J.Shanthi, P. Kalugasalam, Int. J. Eng. Innovat. Res, 1, **(2012)**, 360-365.

---

# Conclusion Générale

---

Les propriétés semi-conductrices de certaines molécules proviennent de la présence d'alternance entre simples et doubles liaisons carbone-carbone (C=C). C'est pourquoi de nombreux polymères et molécules semi-conducteurs contiennent des cycles aromatiques. Cette faculté de conduire les charges provient des orbitales moléculaires issues de l'hybridation des orbitales atomiques des carbones présents dans ces molécules. La différence entre l'orbitale occupée ayant la plus haute énergie, appelée HOMO (Highest occupied molecular orbital) et l'orbitale inoccupée ayant la plus basse énergie, ou LUMO (Lowest unoccupied molecular orbital) correspond à l'écart entre les orbitales liantes ( $\pi$ ) et anti-liantes ( $\pi^*$ ). Elle forme la bande interdite ou *gap*. Le recouvrement des orbitales  $\pi$  sur l'ensemble de la molécule permet ainsi aux charges de se déplacer d'un atome à un autre, puis d'une molécule à l'autre par l'intermédiaire des interactions entre les orbitales  $\pi$ . Ceci leur confère un caractère semi-conducteur, c'est pourquoi ces matériaux sont qualifiés de matériaux  $\pi$ -conjugués.

La bande interdite des SCO est généralement assez large (1-4 eV) et ils sont considérés comme isolants. Ils deviennent conducteurs grâce à l'introduction de charges par :

**i/ injection via un champ électrique :** Dans ce cas, le choix du métal est un paramètre important. Afin d'avoir un contact le moins résistif possible avec le SCO et de favoriser l'injection des charges, le niveau de Fermi du métal doit être proche du niveau HOMO pour l'injection de trous ou proche du niveau LUMO pour l'injection d'électrons.

**ii/ dopage chimique :** Les impuretés dopantes ne sont pas introduites par substitution dans le réseau cristallin, comme pour les SCI, mais sont introduites en positions interstitielles dans le réseau. Le dopage des SCO se fait par réaction

d'oxydation (type p) ou de réduction (type n). Les impuretés dopantes n'étant pas liées directement au réseau, le processus de dopage peut être réversible. On peut donc assister à une instabilité de la conductivité dans le temps due à un dédopage du matériau.

Le premier paramètre à prendre en compte pour évaluer la hauteur de la barrière est le travail de sortie des matériaux. Un métal à faible travail de sortie, constitue a priori une meilleure cathode qu'un métal à travail de sortie élevé comme inversement, des matériaux à fort travail de sortie sont utilisés pour la réalisation d'anodes. Les propriétés intrinsèques des différents matériaux ne suffisent pas à déterminer les barrières d'énergie. En effet, plusieurs types de phénomènes peuvent se produire à l'interface métal/matériau organique, modifiant ainsi leurs propriétés physiques :

- a/ l'oxydation de l'électrode,
- b/ les réactions chimiques entre l'électrode et la couche organique,
- c/ la diffusion d'atomes de l'électrode dans la couche organique.
- d/ les conditions de fabrication et la présence d'impuretés sur le substrat.

Lors du processus de fabrication de la structure M1/MePc/M2, les atomes métalliques ayant une énergie cinétique élevée arrivent individuellement sur la couche organique avec une grande vitesse et peuvent donc éventuellement réagir avec les atomes centraux de la molécule ou diffuser à l'intérieur du bulk.

Avec la formation d'une couche contenant à la fois des molécules organiques et des atomes métalliques un élargissement de l'interface devient possible.

L'adsorption de molécules peut également se produire involontairement car des contaminants résiduels peuvent être présents dans l'enceinte d'évaporation, où règne un vide secondaire. L'injection des porteurs de charges de l'électrode vers le semi-conducteur organique se fait essentiellement vers les molécules proches de

l'interface, des charges de signes opposés peuvent s'accumuler de part et d'autre de la première couche de molécules. On voit alors apparaître une couche de dipôles à l'interface, dont la présence modifie la hauteur de barrière de  $\Delta\Phi$ .

Les pièges affectent fortement les propriétés de transport de charge puisque les porteurs de charge piégés ne prennent pas part au transport.

Les mesures de la conductivité électrique a été intensivement utilisée pour déterminer le type de processus de conduction dans le matériau et il reste un moyen puissant dans l'obtention de plus d'information sur les états de défauts dans les semi-conducteurs L'étude des relaxations diélectrique ont une grande importance dans l'étude de la nature et de l'origine des pertes diélectriques qui à son tour peut être utilisé dans la détermination de la structure et des défauts dans les solides.

La conductivité électrique est un facteur important qui révèle des informations fiables sur le phénomène de transport dans les matériaux.

En outre, la dispersion de la fréquence de la conductivité ac dans la plupart des cas a été observée pour suivre la loi de puissance universelle donnée par Jonscher :  $\sigma_{ac} = A\omega^s$ .

Les mesures en continu montrent une caractéristique densité de courant- tension  $J(V)$  qui varie en fonction de la tension appliquée où pour des faibles tensions appliquées le comportement Ohmique est observé. Ce courant est principalement du aux charges libres générés thermiquement dont leurs origines pourraient être des pièges peu profond lesquels exigent une énergie d'ionisation très faibles. Lorsque la tension appliquée augmente, le nombre de porteurs injectés augmente et dépasse la densité de porteurs générés thermiquement et à ce moment il y'a création de zone chargée et par suite modification du champ électrique .Le courant devient alors limité par charge d'espace. La variation du courant est dépendante de la nature et de la

profondeur de l'état localisé (état des défauts). Pour les défauts peu profonds la variation de la densité de courant avec la tension appliquée est proportionnelle au carré de la tension de polarisation tout en tenant compte du facteur de piégeage  $\theta$  qui reflète la densité d'électrons libres par rapport à la densité totale d'électrons. Lorsque la tension de polarisation augmente davantage le dépiégeage des niveaux d'énergies élevées devient possible et on observe une augmentation plus rapide que dans le cas de dépiégeage de niveaux peu profonds. On considère que les niveaux profonds sont distribués de manière exponentielle dans la bande interdite.

La représentation, dans le cas d'une polarisation inverse, de  $\log J$  en fonction de racine de la tension donne des segments linéaires de pentes différentes et qui peuvent être interprétées par deux mécanismes d'abaissement du champ connus par Schottky-Richardson et Poole-Frenkel. L'effet Poole-Frenkel est l'abaissement de la hauteur de la barrière de potentiel entre le niveau d'impureté et la limite de bande de conduction ou de valence des porteurs assistés par champ électrique. Ainsi l'électron piégé ne participe pas à la conduction jusqu'à ce qu'il reçoit de l'énergie pour surmonter la barrière de potentiel lié au piège et se promouvoir dans la bande de conduction. Donc en présence d'un champ électrique élevé ( $E=V/d$ ), la barrière de potentiel est réduite par une quantité  $qEx$ .

Par contre le mécanisme de Schottky-Richardson a lieu lorsque l'épaisseur du film est assez mince pour que le phénomène de tunneling direct prend place. Ce phénomène est basé sur l'abaissement de la hauteur entre le métal et le semi-conducteur causée par effet image.