



*Faculté des Sciences de la Matière
Département de Physique*

Mémoire

Présenté par :

Mr. Birzemzem Farouk

Mr. Azaiz Abdelkader

Pour obtenir le diplôme de

Master

Filière : Physique

Spécialité : Technologie et physique des couches minces nano structurées

Sujet :

**Modélisation de la mobilité électronique dans
les semi-conducteurs organiques**

Soutenu le : 30 mai 2016

Devant le jury :

- | | | |
|-------------------------|-----|-----------|
| • Mr. KADARI AHMED | MCA | Président |
| • Mr. ADJADJ AZE EDDINE | MAB | Examineur |
| • Mr. LARABI ABDELKRIM | MAA | Encadreur |

Dédicaces

DECICACES

A nos parents.

A nos frères et sœurs.

A nos amis.

A tous ceux qui me sont chers...



Birzengem Farouk
Alzaig Abdelkader

Remerciement

Tout d'abord nous remercions dieu le tout puissant, qui nous a aidés à réaliser ce travail.

Ce travail est déroulé au sein du laboratoire de recherche de Génie Physique, Université IBN KHALDOUN TIARET.

Nous remercions très sincèrement les ingénieurs et le personnel de laboratoire qui ont contribué à la réalisation de ce travail.

Nous exprimons nos profonds remerciements à l'encadreur de ce mémoire **Mr Larabi Abdelkrim** l'enseignant à l'université Ibn khalidou tiaret, pour son aide précieuse, sa confiance, ses encouragements et sincèrement sa patience devant nos exigences.

Nos remerciements vont également à Monsieur **KADARI Ahmed**, qui nous a fait l'honneur de présider le jury de soutenance de ce mémoire et Monsieur **ADJADJ Aze-Eddine** qui accepté d'examiner ce mémoire.

Sans oublié de remercier vivement tous les enseignants du département de physique, et surtout Monsieur **AMMARI Abd el Kader**

Nous remercions tous les étudiants(es) et les collègues de master en Physique, options : Technologie et physique des couches minces nano structurées, Génie des Matériaux promotion 2015 - 2016, et surtout notre ami **MAHFOUD Mohamed**.

Enfin, nous remercions tout ceux ou celles qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce mémoire.

Nous remercions vivement nos parents pour leur aide et leur contribution à l'aboutissement de nos études et en témoignage de reconnaissance.



Birzengem Farouk

Azaiz Abdalkader

Sommaire

Liste des abréviations _____	1
Liste des figures _____	4
Introduction générale _____	7
Chapitre I : GENERALITES SUR LES SEMI-CONDUCTEURS ORGANIQUES	
I.1 : Introduction _____	10
I.2 : Les matériaux semi-conducteurs organiques _____	11
I.2.1 : Définition d'un polymère _____	11
I.2.2 : Les polymères conducteurs _____	12
I.2.3 : Les polymères conjugués _____	13
I.3 : Les propriétés structurales des polymères conjugués _____	13
I.3.1 : La structure chimique _____	13
I.3.2 : La structure moléculaire _____	14
I.4 : Les propriétés électroniques (Structure de bande) _____	16
I.5 : Les formes topologiques des polymères conjugués _____	19
I.5.1 : Les polymères à l'état fondamental dégénéré _____	19
I.5.2 : Les polymères à l'état fondamental non dégénéré _____	20
I.6 : Le dopage des polymères conducteurs _____	21
I.6.1 : Dopage chimique _____	22
I.6.2 : Injection de porteurs via un champ électrique _____	22
I.7 : Mécanisme de conduction dans les polymères conjugués _____	24
I.7.1 : Les polarons et bipolarons _____	24
I.7.2 : Les solitons _____	26
I.8 : Le désordre _____	27
I.8.1 : Le désordre homogène _____	27
I.8.2 : Le désordre hétérogène (hétérogénéité de dopage) _____	29
I.8.3 : Le rôle du désordre _____	29
I.9 : Le transport de charge _____	31
I.10 : Application des polymères semi-conducteurs _____	32
I.10.1 : Diodes électroluminescentes organiques (OLED) _____	32
I.10.2 : Cellule photovoltaïque organique (OPV) _____	33
I.10.3 : Avantages et inconvénients _____	34

SOMMAIRE

I.11 : Conclusion	34
Références	35
Chapitre II : METHODES DE MESURES ET RESULTATS EXPERIMENTAUX	
II.1 Introduction	37
II.2 : Technique de temps de vol (TOF)	38
II.2.1 : Principe de la technique	38
II.2.2 : Les différents modes de transport	41
II.3 : Transistors à effet de champ organique (OFET)	44
II.3.1 : Principe du transistor organique à effet de champ (OFET)	45
II.3.2 : Comparaison entre OFET et FET	47
II.3.3 : Caractéristiques courant-tension dans OFET	49
II.3.4 : Détermination de la mobilité	51
II.3.5 : Système de Mesures de transistor à effet de champ organique	52
II.4 : Les résultats expérimentaux	54
II.5 : Conclusion	59
Références	60
Chapitre III : MODELISATION ET SIMULATION DU TRANSPORT DES CHARGES	
III.1 : Introduction	63
III.2 : Transport par sauts (hopping)	64
III.2.1: Saut à distance variable (VRH)	66
III.2.2 : Le saut de Miller-Abrahams	68
III.2.3 : Mobilité de saut (Hopping mobility)	68
III.3 : Modèle du désordre Gaussien	69
III.4 : Effet Poole-Frenkel	71
III.5 : Le modèle de transport (polymère conjugué)	73
III.6 Simulation microscopique : Monte Carlo	75
III.6.1 La méthode de Monte Carlo :	75
III.6.2 : Algorithme (Le Monte Carlo Cinétique)	76
III.6.3 : Organigramme de l'algorithme	79
III.7 : Résultats de simulation et interprétation	80
III.7.1 : Initialisation et optimisation des paramètres	80
III.7.2 : La dépendance de la mobilité au champ (L'effet de la température)	81
III.7.2 : La dépendance de la mobilité en température (L'effet de champ)	83

SOMMAIRE

III.8 : Conclusion	85
Références	87
Conclusion générale	89
Résumé	90

Liste des abréviations

Notions physiques :

S-C : Semi-conducteur

BC : Bande de conduction

BV : Bande de valence

E_g : L'énergie de gap

HOMO : Orbitale moléculaire occupée la plus élevée (Highest Occupied Molecular Orbital)

LUMO : Orbitale moléculaire inoccupée la plus basse (Lowest Unoccupied Molecular Orbital)

PI : Potentiel d'ionisation

AE : L'affinité électronique

RPE : Résonance Paramagnétique Electronique

s : Spin

e : Charge de l'électron

DOS : Densité d'état (density of states)

g(E) : Densité d'état

E : L'énergie

V : Potentiel

OLEDs : Diodes électroluminescentes organiques (Organic Light-Emitting Diodes)

OPV : Cellule photovoltaïque organique (Organic Photovoltaic)

OFET : transistor à effet de champ organique (Organic field effect transistor)

TOF : Temps de vol (Time of Flight)

R : Résistance

U : Potentiel (tension)

t_{tr} : Temps de transit

t_e : La durée de pulsation lumineuse

C : Condensateur

h : Constante de Planck

ABREVIATIONS

ν : Fréquence des photons incidents

μ : Mobilité des porteurs

e^- : Électron

h^+ : Trou

F : Champ électrique

k : Constante de Boltzmann

ρ_e : Densité de charges de surface

v : vitesse

d : L'épaisseur

δ : Largeur de la zone de distribution des charges

S : La surface de l'échantillon

Q : La charge transportée

$x(t)$: La position du paquet de charges en fonction du temps

$\vec{j}(t)$: Densité de courant

σ : La conductivité

ϵ_0 : La permittivité

$i(t)$: Le courant

N : Représente le nombre de porteurs

MOSFET : Transistor à effet de champ à structure métal-oxyde-semi-conducteur (metal-oxide-Semiconductor field-effect transistor)

V_G : La tension de grille

I_{DS} : Courant drain / source

I-V : Caractéristiques courant-tension

V_D : Tension de drain

V_T : La tension de seuil

g_m : L'intermédiaire de la transconductance

T : La température

ABREVIATIONS

Δ_0 : L'énergie d'activation au champ nul

T_0 : Température de compensation

CELIV : L'extraction de charges en augmentant linéairement la tension

SCLC : Courant limité par la charge d'espace

$f(\mathbf{E}_i, \eta)$: Distribution de Fermi-Dirac

E_i : L'énergie de l'état i

η : Potentiel chimique

w_{ij} : Taux de transfert entre le site i au site j

v_0 : La fréquence des phonons,

α : L'inverse de la longueur de localisation

ω_0 : Pulsation

σ La variance de la distribution

Σ : Le paramètre de désordre en position.

L_x : La taille du réseau sur les trois directions x

R_{ij} : La distance entre les sites i et j

t_{dwell} : Temps de séjour

P_{ij} : Probabilité de saut

\mathbf{a} : Paramètres de réseau

Composé chimiques :

PPV : poly (p-phénylène vinylène)

PPP : poly paraphénylène

PA : polyacétylène

L'ITO : Oxyde d'indium et d'étain

PT : Polythiophène

PPS : Poly (para-sulfure de phénylène)

Liste des figures

Figure I.1 : (a) Formation d'un polymère à partir d'un monomère, (b) les différents types de polymères	12
Figure I.2 : Réaction simplifiée de la polymérisation de degré n du polyéthylène.....	12
Figure I.3 : Exemple de polymère conjugué, Poly (acétylène)	13
Figure I.4 : structure chimique de polymères conjugués.....	14
Figure I.5 : Exemple de polymère conjugué, le Butadiène	14
Figure I.6 : Structure de la liaison C=C.....	15
Figure I.7 : Représentation dans le modèle de bandes des différents matériaux : Isolant, conducteur (métal) et semi-conducteur.....	16
Figure I.8 : Structure de bande d'un polymère conjugué.....	17
Figure I.9 : Diagramme d'énergie des orbitales moléculaires π obtenu suite à l'augmentation de la conjugaison.....	18
Figure I.10 : dégénérescence de l'état fondamental dans le polyacétylène.....	20
Figure I.11 : Etat fondamental non dégénéré dans le polythiophène.....	20
Figure I.12 : Dopage des semi-conducteurs inorganiques.....	21
Figure I.13 : Dopage des polymères conducteurs	22
Figure I.14 : L'évolution des niveaux d'énergie avec le taux de dopage (type P), a- Etat fondamental, b- deux défaut neutre instable, (c, d)- polaron et bipolaron respectivement, e- bipolarons distants (f ,g)- formation de bandes bipolarons (dopage fort).....	23
Figure I.15 : L'évolution des niveaux d'énergie avec le taux de dopage (type N), a- Etat fondamental, b- deux défaut neutre instable, (c, d)- polaron et bipolaron respectivement, e- bipolarons distants (f ,g)- formation de bandes bipolarons (dopage fort).....	23
Figure I.16 : Conductivité de divers PC et de matériaux classiques à 300 K.....	24
Figure I.17 : Dopage de type P du polythiophène.....	25
Figure I.18 : Dopage de type P avec des solitons pour le trans-polyacétylène	26
Figure I.19 : Structure en « pile de Spaghetti » de polymère conjugué Poly (phenylenvinyle).....	27
Figure I.20 : Facteurs structuraux affectant le transport.....	28
Figure I.21 : Représentation schématique du modèle hétérogène des polymères conducteurs où d est le diamètre des grains conducteurs et r la distance de la barrière isolante.....	29
Figure I.22 : (a) Densité d'états pour les semi-conducteurs amorphes selon Anderson, (b) Schéma de bande générale. Les états localisés associés au désordre sont regroupés dans des queues de bande.....	30
Figure I.23 . Mécanisme de transport dans les polymères semi-conducteurs, a- le transport intramoléculaire (intra-chaîne) , b- le transport intermoléculaire (inter-chaîne) , c- le transport entre cristaux.....	31
Figure I.24 : La différence entre la télévision LCD et la télévision OLED	33
Figure I.25 : Panneaux solaire (Cellule photovoltaïque organique)	33
Figure II.1 : Divers méthodes de mesures de la mobilité.....	37
Figure II.2 : Schéma de l'expérience du temps de vol (TOF).....	38
Figure II.3 : Déplacement des porteurs dans le cas d'un transport non-dispersif	41
Figure II.4 : Photo-courants typiques de temps de vol transport non dispersif.....	42
Figure II.5 : Déplacement des porteurs dans le cas d'un transport non-dispersif.....	43
Figure II.6 : Photo-courants typiques de temps de vol transport dispersif.....	43

Figure II.7 : Structure d'un transistor à effet de champ.....44

Figure II.8 : Schéma d'un transistor organique à effet de champ.....46

Figure II.9 : Configurations possibles pour l'élaboration d'un transistor à effet de champ organique. a) dispositif « top gate », b) dispositif empilé inversé, c) dispositif coplanaire inversé.47

Figure II.10 : Localisation du canal et mode de fonctionnement des transistors à effet de champ a) inorganique et b) organique.....48

Figure II.11: (a) Diagramme de bandes idéal pour un OFET à $V_G = 0V$ et $V_D = 0V$. (b-c) montrent le principe de fonctionnement d'un FET dans le cas d'une accumulation et de transport des trous49

Figure II.12: Courant drain-source I_D en fonction de la tension drain-source V_D pour différentes valeurs de tension de grille V_G dans le cas du DH6T50

Figure II.13 : Graphes $I_D(V_D)$ permettant de déterminer la mobilité dans les transistors à effet de champ (graphes issus de [18] pour $I_D(V_D)$).....51

Figure II.14 : Graphes $I_D^{1/2}(V_D)$ permettant de déterminer la mobilité dans les transistors à effet de champ (graphes issus de [19] pour $I_D^{1/2}(V_D)$).....52

Figure II.15 : L'installation de mesure de transistor à effet de champ. Le système de mesure se compose de: (1) L'échantillon, (2) La table de l'échantillon, (3-4-5) connecteurs source, drain, grille, (6) thermocouple, (7) pompe à vide, (8.9) régulateurs de position (x,y), (10) système de refroidissement, (11) contrôleur de température, (12) un multimètre approprié de caractérisation de semi-conducteur et ordinateur.....53

Figure II.16 : a) Les caractéristiques de transfert ($I_D - V_G$), b) les caractéristiques de rendement ($I_D - V_D$) du OFET OC₁C₁₀ PPV. Pour une largeur du canal, $W = 2500\mu m$, et une longueur du canal, $L = 10\mu m$ 53

Figure II.17 : Mobilité tracée en fonction de T^{-1} 55

Figure II.18 : La dépendance de la mobilité d'entraînement des porteurs de charge en champ électrique pour différentes températures, mesurées par la méthode de TOF; (a) matériau (1), d'épaisseur $d=3.6$ mm (b) matériau (2) d'épaisseur $d=4.6$ mm56

Figure II.19 : La dépendance de la mobilité à la température extrapolée au champ électrique nul, déterminée par la méthode TOF pour les matériaux (1) et (2) avec des échantillons d'épaisseurs différentes57

Figure II.20 : La mobilité μ_0 en champ nul est tracée en fonction de la température pour les deux types de porteur, électron (carré), et trou (cercles) de MEH-PPV..... 58

Figure II.21: Mobilité de trou en fonction de la densité de porteur de charge mesurée pour deux polymères différent dans le régime des densités typiques pour des LED et des FETs (encart discuté dans le papier original, reproduits de58

Figure III.1 : Visualisation du chevauchement de la fonction d'onde. À partir des lignes pointillées verticale, la queue exponentielle commence, et c'est cette queue qui recouvre avec la queue d'une fonction d'onde localisée sur un autre site voisin.....66

Figure III.2 : Conduction par saut entre les plus proches voisins (a) et conduction par saut à distance variable (b)67

Figure III.3 : Saut le long d'une chaîne linéaire en présence d'un champ électrique F . La séparation entre sites est a , et E_i est l'énergie de l'état i68

Figure III.4 : Densité d'états Gaussienne du LUMO et du HOMO d'un matériau organique

LISTE DES FIGURES ET DES TABLEAUX

désordonné (à gauche) et du mécanisme de transport par saut (à droite).....	70
Figure III.5: Réduction de l'énergie d'ionisation dans la direction du champ de la quantité, $\beta\sqrt{F}\cdot L$. L'émission de l'électron peut se faire au-dessus de la barrière réduite (a), ou par effet tunnel (b). E_i est la hauteur de la barrière de potentiel de l'électron.....	72
Figure III.6 : Une présentation schématique des chaînes de polymères, b)- image de couche minces de polymère conjugué (thin film pBTTT préparés par méthode de dip-coating avec bon alignement [17]), (c-d) présentation schématique des sites électroniques dans un polymère conjugué. (c) distribution en position et (d) distribution en énergie.....	74
Figure III.7 : Le modèle de distribution des sites énergies (segments conjugués) dans un polymère conjugué (l'échantillon).....	76
Figure III.8 : La procédure d'échantillonnage de Monte Carlo (MC).....	78
Figure III.9 : Organigramme de l'algorithme de Monte Carlo Cinétique (MCC).....	79
Figure III.10: Densité d'états gaussienne de centre $E_0 = 0$ meV avec la variance de la distribution égale $\sigma = 90$ meV.....	80
Figure III.11 : Optimisation de la longueur de parcours pour la simulation.....	81
Figure III.12 : La mobilité en fonction du champ électrique pour une densité d'états Gaussienne et différentes températures	82
Figure III.13 : Représentation de la mobilité $\log\mu$ en fonction de \sqrt{E} , pour des concentrations faibles	83
Figure III.14 : Dépendance de la mobilité, $\text{Log}(\mu)$ en fonction de, $1/kT$, pour une densité d'états Gaussienne.....	84
Figure III.15 : Dépendance de la mobilité, $\text{Log}(\mu)$ en fonction de, $1/(kT)^2$, pour une densité d'états Gaussienne.....	84

Liste des tableaux

Tableau I.1 : Familles des polymères conjugués	13
Tableau I.2 : Différences entre Semi-conducteur inorganique et Semi-conducteur organique...19	19

Introduction générale

Les matières plastiques à la différence des métaux sont réputées ne conduire pas le courant. De fait, elles sont utilisées dans l'emballage et l'automobile et aussi pour isoler les fils de cuivre des câbles électriques, mais ces dernières années la révolution dans le domaine électronique industriel est basé sur la nouvelle technologie connue par le nom « électronique organique », dépend principalement des matériaux organique pour fabriquer des composants électronique. Leur propriété de conducteur d'électricité a été découverte dans les années 70, et a donné lieu en 2000 à l'attribution du prix Nobel de chimie à Alan J Heeger (University of California Santa Barbara, CA), Alan G Mac Diannid (University of Pennsylvania, Philadelphia, PA) et Hideki Shirakawa (University of Tsukuba, Japan) [1]. Pour leur découverte révolutionnaire dans les années 70, qu'un plastique pouvait devenir conducteur s'il comportait alternativement des liaisons simples et doubles entre ses atomes de carbone (polymère conjugué), et s'il était dopé par oxydation (suppression d'électrons), ou par réduction (ajout d'électrons). Les "trous" ou électrons supplémentaires peuvent alors se déplacer tout au long de la molécule qui devient ainsi conductrice d'électricité.

Les organiques semi-conducteurs présentent les facilités de fabrication et de mise en œuvre propres aux matériaux organiques. En quelques dizaines d'années, les progrès scientifiques et technologiques sont tels que les premiers produits commerciaux, sont mis sur le marché comme écrans à base de diodes électroluminescentes organiques (OLED), et outre l'objectif ultime de développer un écran couleur flexible et enroulable sur une feuille en plastique intégrant alors des transistors organiques, d'autres composants organiques sont à l'étude avec toujours le même souci de réduction des coûts de fabrication : laser, cellules photovoltaïques, composants MEMS (Micro-electro-mechanical-systems) ou bio capteurs.

Depuis leur découverte, les polymères conjugués ont été un sujet de recherche très intéressant où les recherches ont achevées des niveaux très avancés que ce soit dans l'étude théorique ou l'étude expérimental. Cependant, il reste de nombreuses questions à éclaircir notamment sur les relations entre structure et propriétés électroniques des systèmes π -conjugués, où le désordre joue un rôle crucial sur les propriétés de transport électronique et en particulier sur la mobilité qui est un paramètre essentiel de comprendre et déduire les lois qui déterminent le transport des charges.

L'objectif général de cette mémoire est description du modèle de transport de charge dans un système désordonné, et déterminer la dépendance de la mobilité aux conditions externes

données, en particulier le champ électrique, la température pour la concentration électronique très faible. Alors nous avons calculé la mobilité en fonction du champ et la température en utilisant la forme du DOS (densité d'états) Gaussienne via la simulation par la méthode de MONTE CARLO.

Notre travail est structuré par trois des chapitres de la façon suivante :

Dans le premier chapitre, nous rappellerons les semi-conducteurs organiques et particulièrement, les polymères conjugués et leurs propriétés structurales et chimiques. En outre, il sera exposé, la structure de bandes et les modifications électroniques engendrées par le dopage dans ces matériaux, ainsi que la nature des porteurs de charge dans les polymères conjugués. Au final, on rappeller de manière succincte le désordre et son rôle dans le transport de charges dans les systèmes désordonnés.

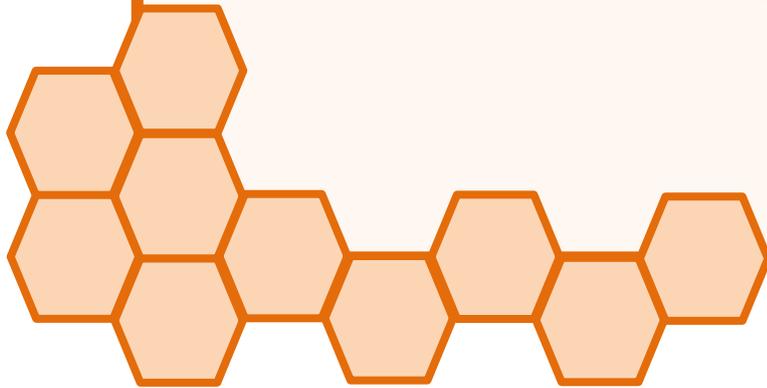
Le deuxième chapitre présente les techniques de mesure de mobilité les plus populaires permettant d'obtenir des informations sur les propriétés électroniques microscopiques des polymères conjugués et finalement on présentera les résultats expérimentaux qui montrent la dépendance de la mobilité au champ électrique et à la température.

Dans le troisième chapitre nous présentons les modèles de transport de charges dans les polymères conjugué, et le mécanisme de transport électronique par saut, et après nous présentons le modèle de transport utilisé dans ce travail et on simule cette modèle par procédure de méthode monte carlo cinétique et nous avons obtenu les résultats qui détermineront la mobilité en fonction du champ et de la température pour consternation électronique faible et après une discussion détaillée de ces résultats, on aboutira à une conclusion générale.



CHAPITRE : I

**GENERALITES SUR
LES SEMI-CONDUCTEURS
ORAGANIQUES**



I.1 : Introduction

L'électronique classique utilise des matériaux minéraux, principalement le silicium. Aujourd'hui s'élabore une autre voie qui a recours à un matériau organique semi-conducteur à base de carbone, les propriétés conductrices de certains plastiques ont été découvertes par hasard vers la fin des années 1970 par A.J. Heeger, A.G. MacDiarmid et H. Shirakawa [1], lauréats du prix Nobel de Chimie de l'année 2000, ont montré qu'après certaines modifications, un plastique peut devenir conducteur de l'électricité, c'est-à-dire « métal synthétique ».

Les semi-conducteurs organiques sont des matériaux désordonnés leurs propriétés électriques et optiques sont bien déterminées et capables de conduire l'électricité, dans les matériaux organique conducteurs il y-a des polymères organiques conducteurs (assemblage de longues chaînes de molécules carbonées) sont de nature amorphe et leur propriétés électrique similaires aux semi-conducteurs inorganiques, appelées aussi polymères conjugués.

Le polymère doit être conjugué, c'est-à-dire que la chaîne principale du polymère doit comporter alternativement des liaisons simples et multiples, de plus il doit être « dopé », ce qui consiste à enlever des électrons (par oxydation) ou à en ajouter (par réduction). Ces « trous » ou électrons supplémentaires peuvent se déplacer le long de la chaîne polymère qui devient ainsi conductrice d'électricité.

Les semi-conducteurs organiques présentent la facilité de fabrication et moins fragiles que les semi-conducteurs inorganiques, qui doivent être déposés sur des substrats plans et rigides, les semi-conducteurs organiques peuvent par exemple se rouler, ou comme une feuille de papier

En quelques dizaines Les semi-conducteurs organiques sont utilisés dans le domaine d'électronique (l'optoélectronique) pour le développement de diodes électroluminescentes organiques (OLED, Organic Light Emitting Diode) et dans l'énergie renouvelable comme les panneaux solaires.

Dans ce premier chapitre on commence par un rappel sur les polymères organique conducteurs et semi-conducteurs et en particulier les polymères conjugués et leurs propriétés électronique et structurales avec exposé dans ce chapitre les modifications électroniques dans les systèmes dopé, la nature des porteurs de charge dans les polymères conjugués et finalement ont défini le désordre et son rôle dans le transport de charges dans les systèmes désordonnés.

I.2 : Les matériaux semi-conducteurs organiques

I.2.1 : Définition d'un polymère

Un polymère est une macromolécule, organique ou non organique, constituée de l'enchaînement répété d'un même motif appelé monomère (du grec monos: un seul, et meros : partie) tous reliés entre eux par des liaisons dites « covalentes ». Et contrairement au polymère, un monomère a une faible masse moléculaire.

La polymérisation est la réaction qui, à partir des monomères, forme en les liants des composés de masse moléculaire plus élevée, les polymères ou macromolécules.

Les noyaux des monomères sont le plus souvent constitués d'un atome de carbone (molécules organiques) sont fixés des éléments comme l'hydrogène ou l'oxygène, d'autres éléments peuvent intervenir dans la composition de la chaîne (le chlore l'azote ou le fluor . . .), ou des monomères d'un atome de silicium (polymères siliconés).

Les polymères peuvent être d'origine naturelle (animale ou végétale) ou d'origine synthétique. Les macromolécules naturelles sont les caoutchoucs, le glycogène, l'ADN, les protéines...

Les macromolécules synthétiques sont représentées par exemple par le polyéthylène, le polypropylène, polyesters, les polycarbonates ...

Il existe deux types de polymères :

- Un homopolymère est un polymère issu d'une seule espèce de monomère. Tous les motifs de répétition d'un homopolymère sont de même nature chimique comme la structure suivant :



- Un copolymère est un polymère issu de la copolymérisation d'au moins deux types de monomère, chimiquement différents, appelés comonomères. Il est donc formé d'au moins deux motifs de répétition par exemple la structure suivant :



Les polymères conducteurs désignent des macromolécules qui ont la propriété de transporter des charges (électrons ou trous). Leur particularité est de posséder une structure π -conjuguée permettant la délocalisation des électrons le long du squelette macromoléculaire.

I.2.3 : Les polymères conjugués

On définit un système conjugué comme un système présentant une alternance de liaisons carbone simples (σ) et liaisons doubles (σ, π) (Figure I.3). Si l'on parle en termes d'orbitales atomiques, c'est l'hybridation des orbitales $2p_z$ du carbone (perpendiculaires à la liaison plane σ) qui forme la liaison π . Les électrons π sont beaucoup moins localisés que les électrons liés à la liaison σ . La molécule ainsi constituée possède donc un nuage d'électrons délocalisés et répartis le long de sa chaîne carbonée.

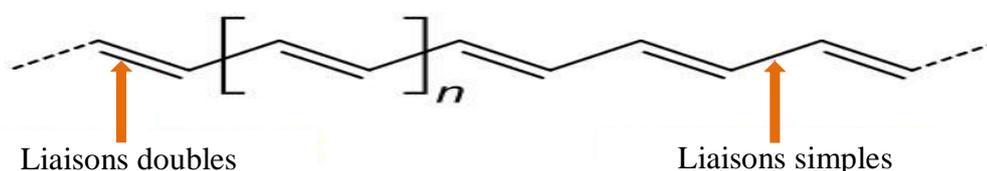


Figure I.3 : Exemple de polymère conjugué, Poly (acétylène).

I.3 : Les propriétés structurales des polymères conjugués

I.3.1 : La structure chimique

Dans le (Tableau I-1) suivant représenté les différents polymères conjugués sont répertoriés par familles de structures chimiques (Figure I-4).

Famille de polymère	Exemple
Polyénique	Poly (acétylène) (PA)
Aromatique	Poly (para-phénylène) (PPP)
Aromatique hétérocyclique	Poly (thiophène) (PT)
Aromatique hétéroatome	Poly (para-sulfure de phénylène) (PPS)
Mixte	Poly (para-phénylènevinylène) (PPV)

Tableau I.1 : Familles de polymères conjugués.

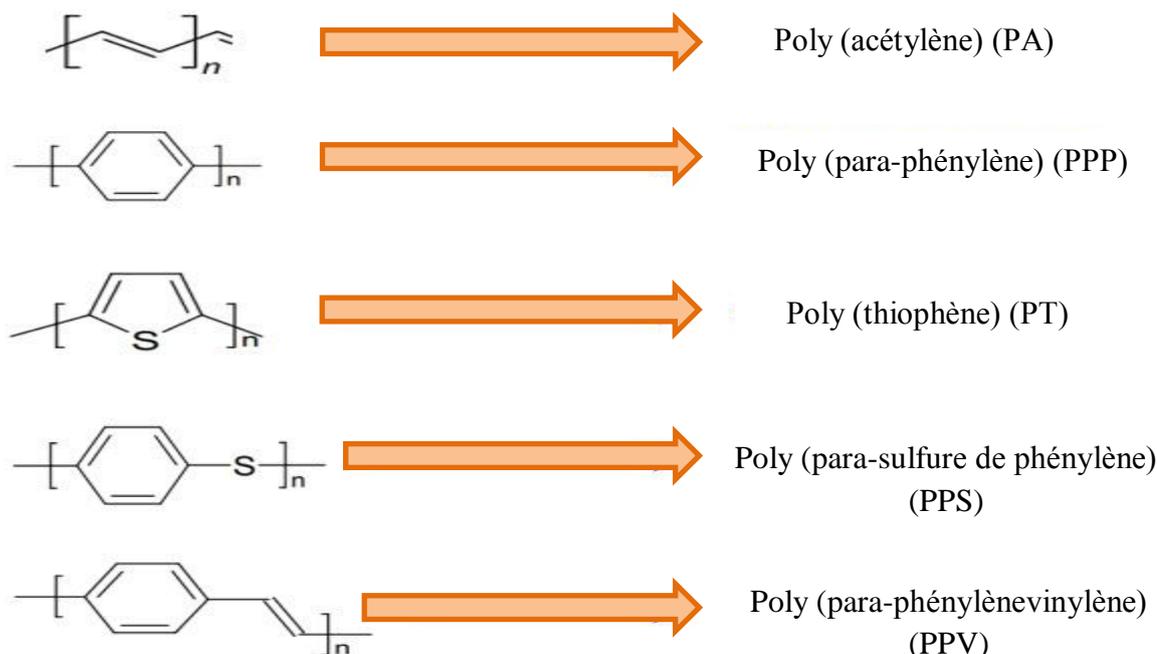


Figure I.4: structure chimique de polymères conjugués.

I.3.2 : La structure moléculaire

Pour expliquer la structure moléculaire de polymère conjugué on trouve un exemple simple de conjugaison est le butadiène, Ce composé présent formellement deux liaisons doubles sur les trois liaisons présentes entre les atomes de carbone.

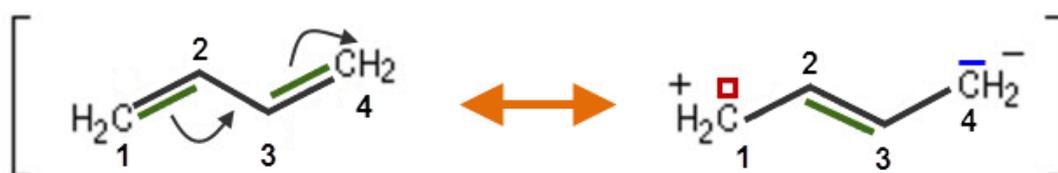


Figure I.5: Exemple de polymère conjugué, le Butadiène

Dans un système conjugué, chaque atome de carbone a trois voisins avec lesquels il forme 3 liaisons σ équivalentes correspondantes à une hybridation sp^2 du carbone. La 4ème orbitale de valence du carbone $2p_z$ est perpendiculaire au plan des liaisons σ (Figure I.6). C'est le recouvrement latéral des orbitales $2p_z$ qui donne naissance aux liaisons π . En fait, si le recouvrement entre C1 et C2, C3 et C4 est prépondérant, le recouvrement entre C2 et C3 n'est pas négligeable. Donc un seul électron p_z sur C2 participe aux deux liaisons π non saturées alors qu'il en faudrait deux pour former deux liaisons π saturées. Les recouvrements énergétique entre

une orbitale moléculaire liante π et anti-liante π^* est plus petit que l'écart $\sigma-\sigma^*$. C'est le caractère non saturé de ces liaisons délocalisées (communes au moins à trois atomes C1, C2, C3, dans le butadiène) qui génère la conduction pour le butadiène. Cependant, la délocalisation des électrons le long de la chaîne n'est généralement pas homogène.

En effet, les liaisons doubles sont plus courtes que les liaisons simples étant donné qu'elles sont plus fortes.

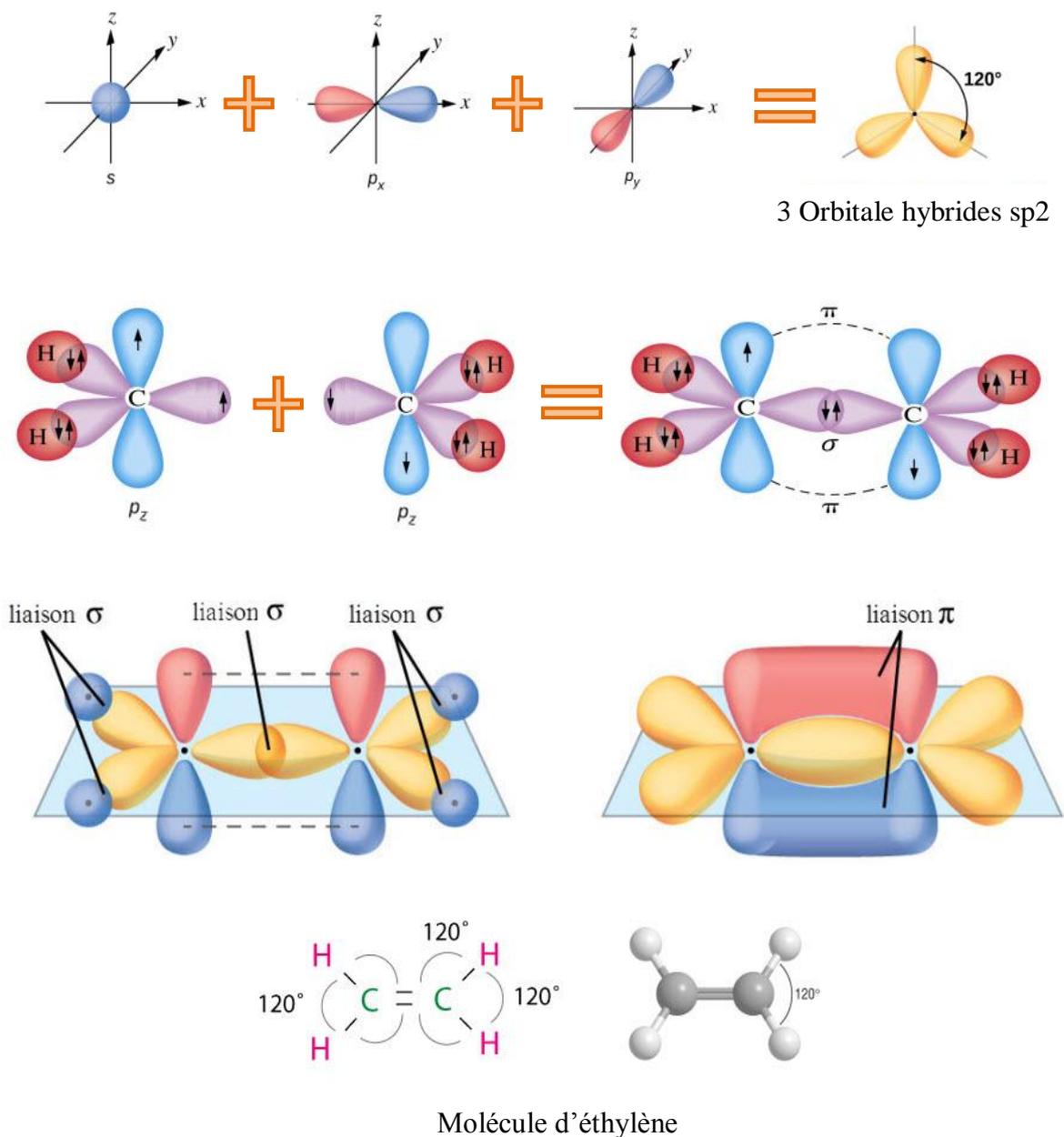


Figure 1.6 : Structure de la liaison $C=C$ (éthylène) [3].

I.4 : Les propriétés électroniques (Structure de bande)

Le modèle de la théorie des bandes permet de distinguer les matériaux conducteurs, semi-conducteurs et isolants par la largeur de leur gap (Figure I.7).

En effet, les isolants possèdent un gap large ($>3\text{eV}$) qui ne permet pas le passage des électrons, les semi-conducteurs ont un gap faible qui permet un saut de la BV à la BC par simple excitation thermique des électrons, tandis que les métaux n'ont pas gap et les deux bandes peuvent être partiellement remplies.

Un semi-conducteur organique est un composé organique, sous la forme d'un cristal ou d'un polymère amorphe, qui montre des propriétés similaires aux semi-conducteurs inorganiques. Ces propriétés sont les notions de bandes d'énergie permises et la présence d'une bande interdite [4,5].

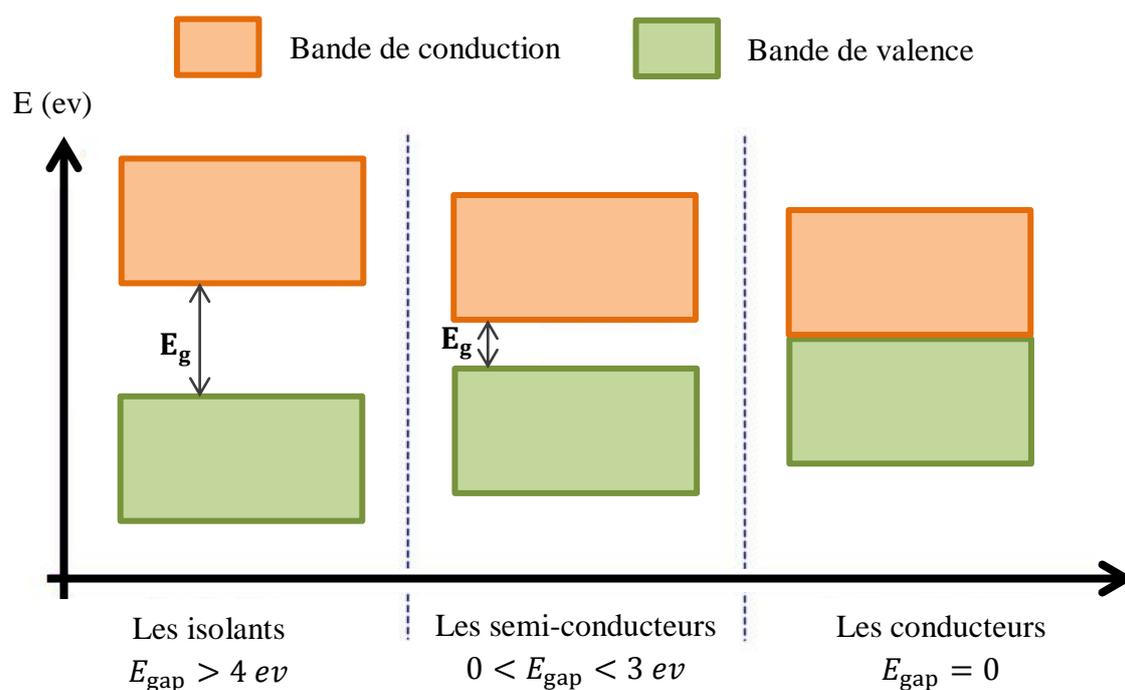


Figure I.7 : Représentation dans le modèle de bandes des différents matériaux : Isolant, conducteur (métal) et semi-conducteur

Lorsque deux orbitales atomiques s'associent, elles donnent naissance à une orbitale moléculaire. Celle-ci peut avoir deux niveaux d'énergie distincts. Pour la liaison π , la plus basse énergie π est dite liante, elle permet la formation d'une bande de valence appelée par **HOMO** (Highest Occupied Molecular Orbital) c'est-à-dire plus haute orbitale moléculaire occupée, Alors que la plus haute énergie π^* est dite anti-liante qui permet la création d'une bande de conduction

appelée aussi **LUMO** (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) c'est-à-dire plus basse orbitale moléculaire inoccupée. Ces orbitales spécifiques sont appelées "orbitales frontières". L'énergie nécessaire pour amener un électron du haut de la bande de valence au bas de la bande de conduction est notée E_g et appelée « gap » [6].

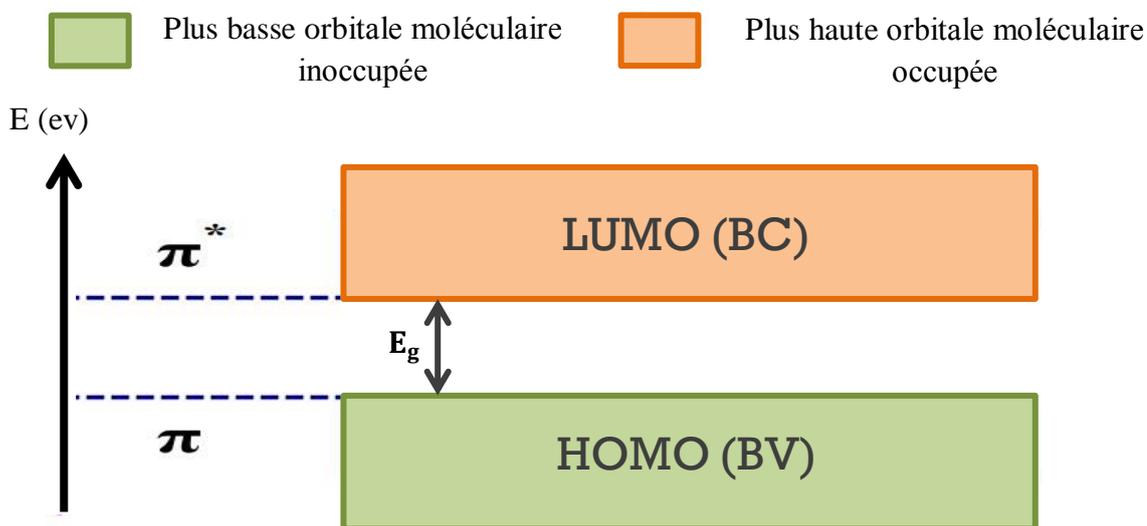


Figure I.8. Structure de bande d'un polymère conjugué [6]

Le nombre de molécules coplanaires dans une chaîne détermine la longueur de conjugaison qui est réduit avec la torsion du squelette du polymère dû à la distorsion de la planéité des systèmes et par conséquent la délocalisation entraîne la notion de la longueur de conjugaison effective qui est différée de la longueur réelle de la chaîne polymère, excepté dans le cas rare de chaînes polymères parfaitement orientées et ordonnées. Les propriétés électroniques et optiques des polymères conjugués dépendent de la longueur de conjugaison. Autant que la longueur de conjugaison s'agrandit, la séparation entre niveaux d'énergie sera faible et plus la longueur d'onde d'absorption sera importante.

Donc la longueur de conjugaison se traduit par l'augmentation du nombre de motifs conjugués dans la chaîne. Plus la longueur de conjugaison est grande plus le gap entre HOMO et LUMO diminue.

Dans le cas de l'éthylène, la longueur de conjugaison est minimale avec un écart important entre les niveaux π et π^* donc le gap entre HOMO et LUMO est très grande (l'éthylène n'absorbe pas dans le domaine du visible) [4].

La Figure (I.9) montre l'évolution des niveaux d'énergies HOMO et LUMO du cas simple du polyacétylène en fonction de la longueur de conjugaison effective, c'est-à-dire du nombre de répétitions n du monomère coplanaire (monomère unité de répétition de base).

La figure ci-dessous décrit qualitativement le cas simple du polyacétylène qui est l'archétype du polymère conjugué. Cependant, un raisonnement similaire est valable pour des structures plus complexes comme le poly-para-phénylène-vinylène (PPV).

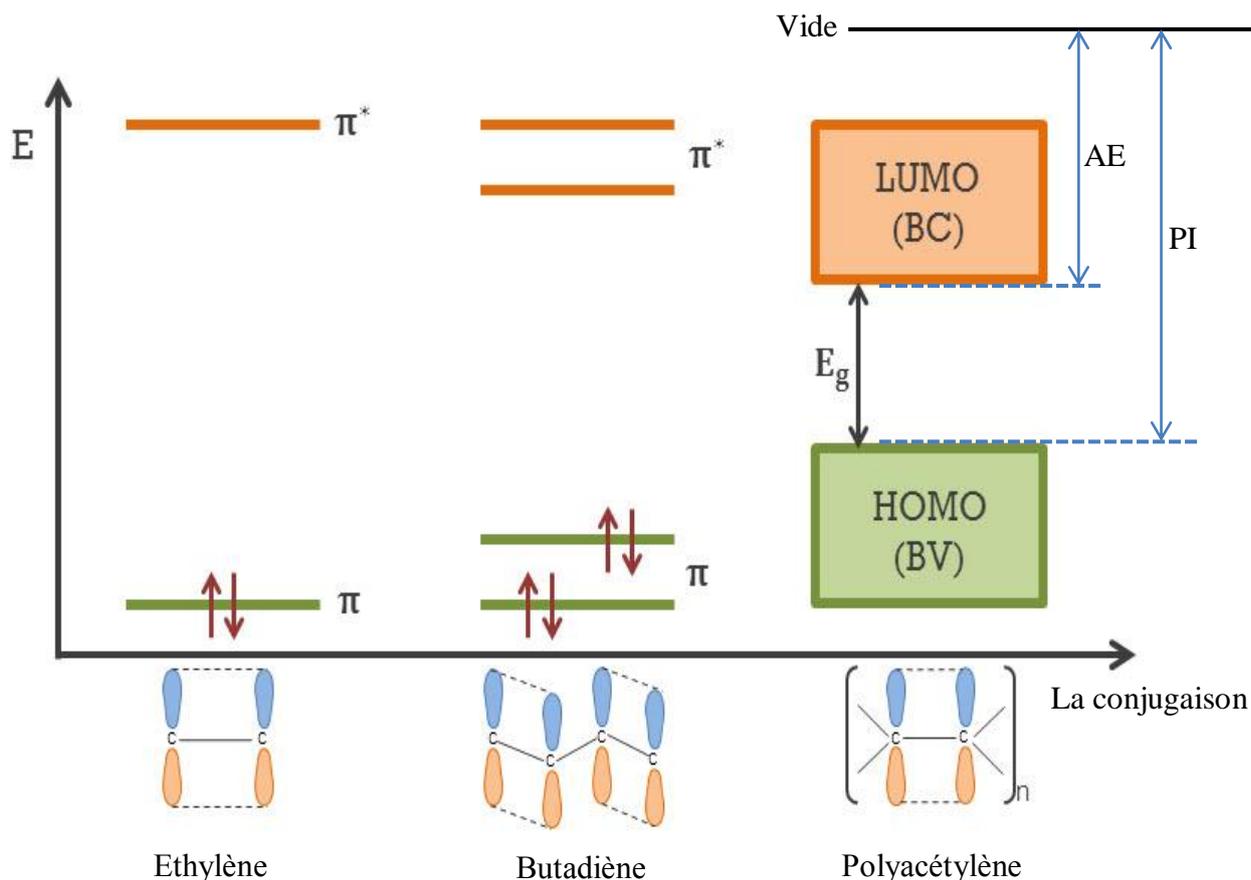


Figure I.9. Diagramme d'énergie des orbitales moléculaires π obtenu suite à l'augmentation de la conjugaison [4].

La zone comprise entre la BV et la BC est appelée bande interdite ou «gap» en anglais. Elle est caractérisée par sa largeur notée E_g . On peut la définir aussi comme la différence entre le potentiel d'ionisation (PI) (l'énergie nécessaire pour céder un électron depuis le niveau HOMO) et l'affinité électronique (AE) (l'énergie nécessaire pour l'acceptation d'un électron dans le niveau LUMO).

Le tableau (I.2) suivant présente quelque différence entre semi-conducteurs inorganiques et organiques :

Semi-conducteur inorganiques	Semi-conducteurs organique
Gap $\approx 1\text{eV}$ (pour les éléments simples)	Gap entre 1,5 et 3 eV [2]
Dopage par impuretés	Dopage par réaction d'oxydoréduction
Grande mobilité des charges	Faible mobilité des charges
Dépôt sur substrat rigide	Dépôt sur substrat souple

Tableau I.2 : Différences entre Semi-conducteur inorganique et Semi-conducteur organique.

La plupart des polymères conjugués se situent à la frontière entre les isolants et les semi-conducteurs par exemple la valeur de bande interdite de trans -polyacétylène (PA) égale (1,4 eV-1,5 eV) [7].

Pour pouvoir allier les propriétés électroniques des polymères à celles conductrices des métaux et ainsi obtenir un polymère conducteur, on effectue une « modification chimique » de ces polymères semi-conducteurs qu'on appelle le « dopage ».

Une autre approche consisterait à synthétiser directement un polymère dans lequel la largeur du gap, E_g , serait très faible. Cette stratégie semble buter sur des limites intrinsèques.

Le paragraphe §(I.6) dans ce chapitre a expliqué la méthode qui apporte les meilleurs résultats de conductivités.

I.5 : Les formes topologiques des polymères conjugués

Les polymères conjugués sont classés suivant deux formes topologiques dans l'état fondamental :

- état fondamental dégénéré (plusieurs formes topologiquement différentes du même polymère présentent la même énergie).
- état fondamental non dégénéré (éventuellement plusieurs formes associées à des minimaux d'énergies locaux, mais une seule forme est associée au minimum général).

I.5.1 : Les polymères à l'état fondamental dégénéré

Le polyacétylène en est le prototype. Les énergies associées aux deux topologies correspondant à la structure 1 et 2 sont égales (Figure I.10)

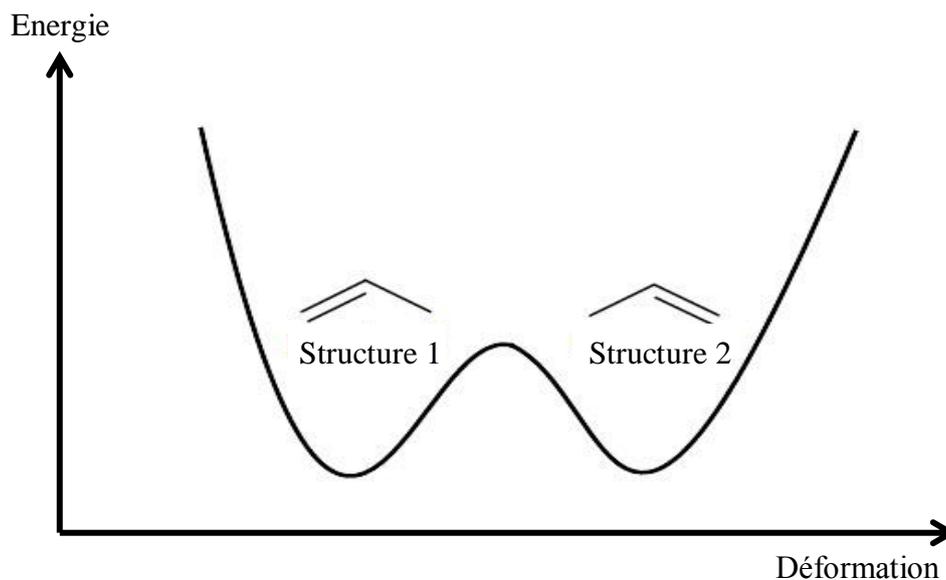


Figure I.10 : dégénérescence de l'état fondamental dans le polyacétylène.

I.5.2 : Les polymères à l'état fondamental non dégénéré

La plupart des polymères conjugués présentent deux formes résonantes caractérisées par des énergies différentes. A titre d'exemple, une différence d'énergie existe entre la forme aromatique et la forme quinoïdique du monomère de thiophène (Figure I.11). A son état fondamental, la forme aromatique sera favorisée (est la plus stable).

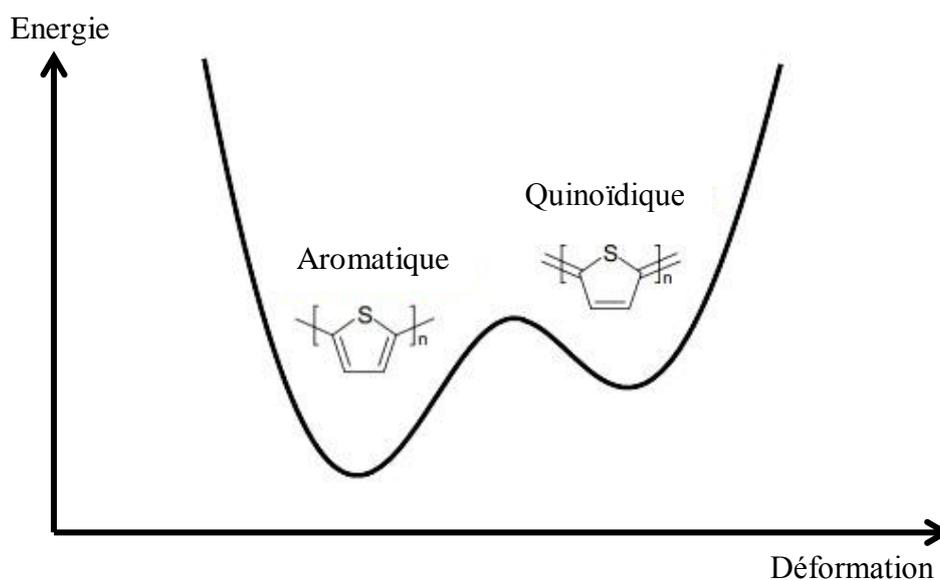


Figure I.11 : Etat fondamental non dégénéré dans le polythiophène.

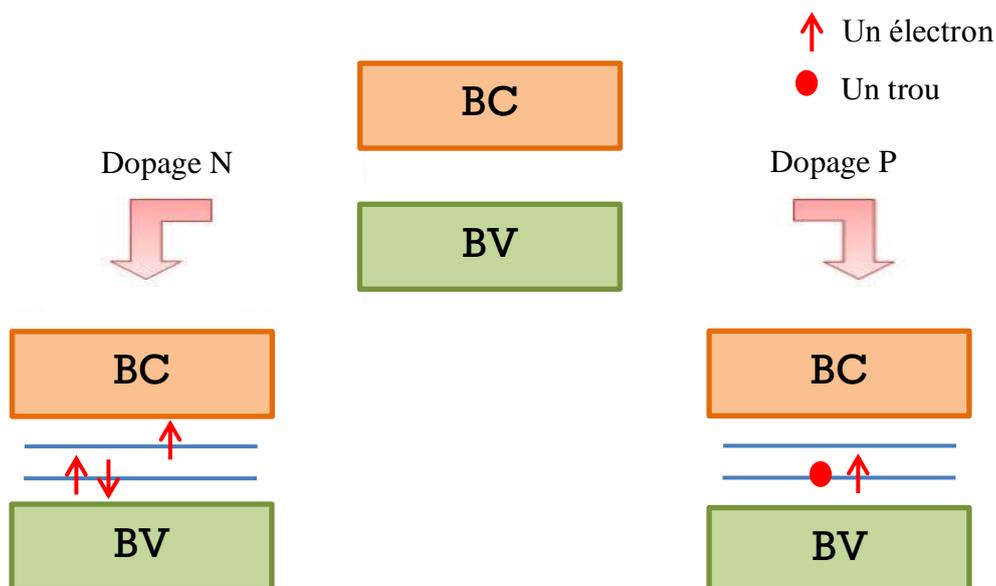


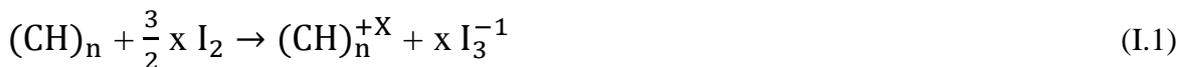
Figure I.13 : Dopage des polymères conducteurs.

Le terme dopage a été étendu aux polymères conducteurs (conjugués) puisque c'est lors de l'introduction d'impuretés, qu'ils passent de l'état semi-conducteurs (neutre) à l'état conducteur. Il existe plusieurs méthodes de dopage :

I.6.1 : Dopage chimique

Doper un polymère conjugué consiste généralement à donner (réduire) ou extraire (oxyder) à celui-ci des électrons. Ce mécanisme entraîne la modification de la structure de la molécule (la géométrie) et même la modification des propriétés électroniques (la conductivité) et optique (la couleur) des polymères.

- Dopage P : (oxydation par halogène par exemple I_2)



- Dopage N : (réduction par métaux alcalin par exemple Na)



I.6.2 : Injection de porteurs via un champ électrique

Dans cette technique, le polymère est positionné entre deux électrodes métalliques alimentées par une tension : lorsque la bande de conduction du métal est suffisamment proche de celle du polymère le passage d'électrons sera possible grâce au champ électrique entre les deux électrodes, et lorsque la bande de valence du métal est suffisamment proche de celle du polymère c'est le passage des trous qui sera possible.

Les états appartenant aux bandes de valence et de conduction sont déplacés et apparaissent comme des états localisés dans le gap (Figure I.13). Donc, plus le polymère est dopé, plus le nombre d'états localisés dans le gap est augmenté. De même que, le nombre d'états qui restent dans la bande de valence et dans la bande de conduction diminue autant lorsqu'on augmente le taux de dopage, l'écart entre les niveaux polaronique diminue. A la limite du taux de dopage fort, les états localisés sont si proches les uns des autres qu'ils deviennent indiscernables et qu'ils constituent des bandes polaroniques. Les figures suivant (Figures (I.14/15)) montrent la relation entre taux de dopage et la conductivité électrique des matériaux organique, on peut observer une transition isolant-conducteur.

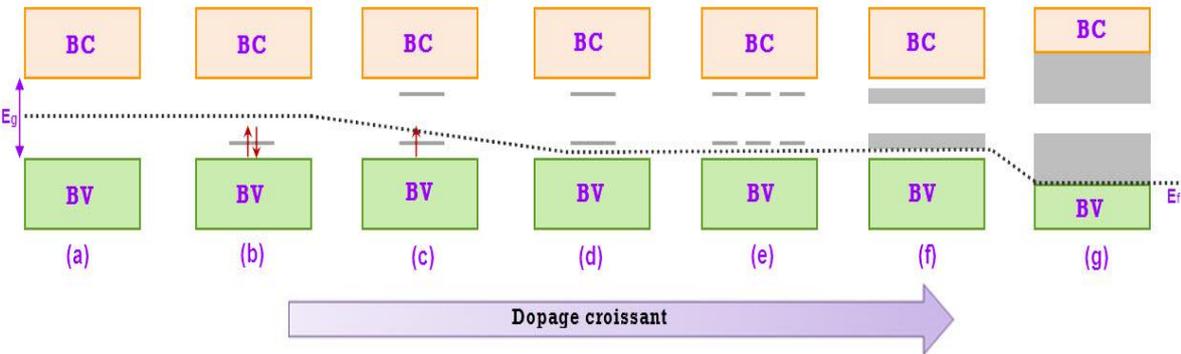


Figure I.14: L'évolution des niveaux d'énergie avec le taux de dopage (type P), a- Etat fondamental, b- deux défaut neutre instable, (c, d)- polaron et bipolaron respectivement, e- bipolarons distants (f, g)- formation de bandes bipolarons (dopage fort).

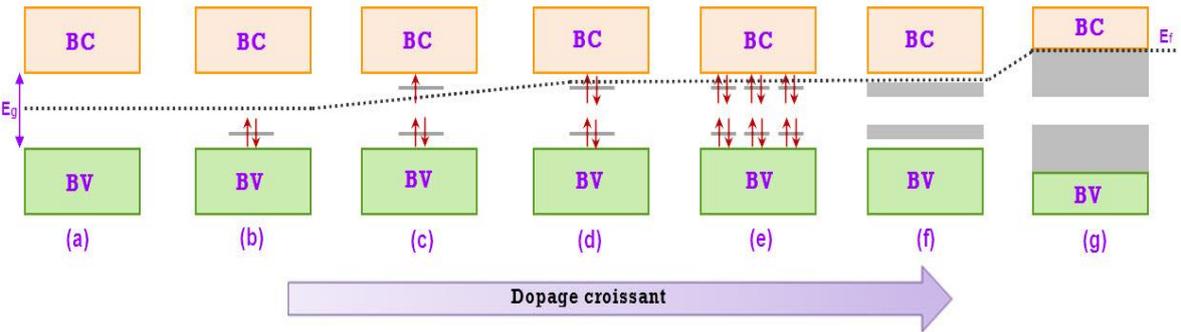


Figure I.15 : L'évolution des niveaux d'énergie avec le taux de dopage (type N), a- Etat fondamental, b- deux défaut neutre instable, (c, d)- polaron et bipolaron respectivement, e- bipolarons distants (f, g)- formation de bandes bipolarons (dopage fort).

La figure I.16 suivant donnée la conductivité pour quelque polymère conjugué :

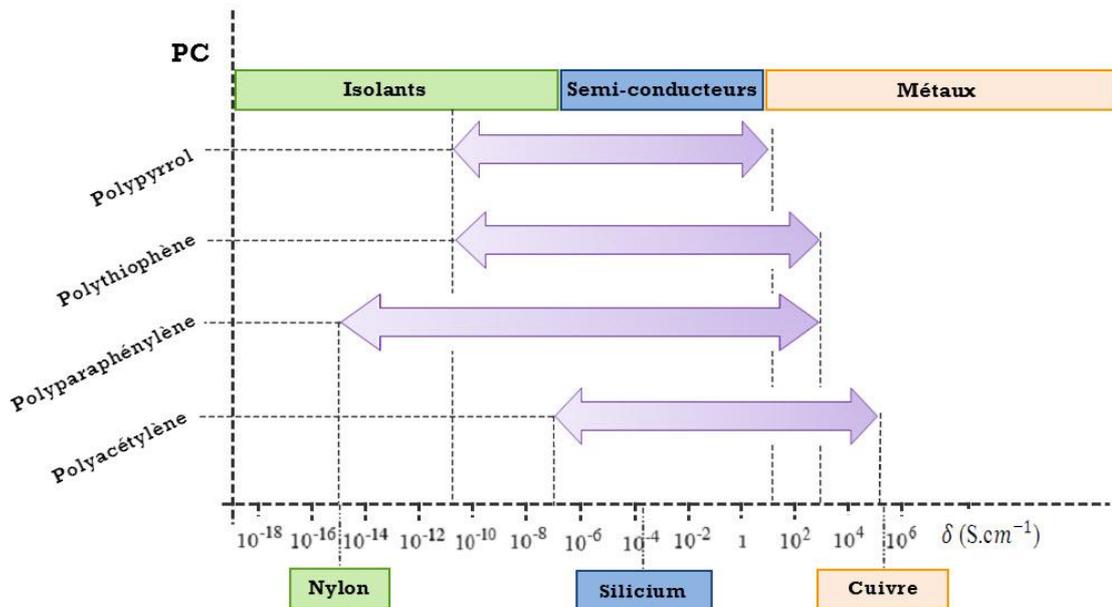


Figure I.16 : Conductivité de divers PC et de matériaux classiques à 300 K [13].

I.7 : Mécanisme de conduction dans les polymères conjugués

Les polymères diffèrent des matériaux classiques par la nature des porteurs de charge, qui ne sont pas des électrons ou des trous délocalisés mais des quasi-particules. Sous certaines conditions ces quasi-particules peuvent se déplacer librement dans les matériaux polymères, sous forme de solitons, polarons et bipolarons.

I.7.1 : Les polarons et bipolarons

Le polaron est une charge positive ou négative, unique associée à une déformation locale de la chaîne polymère qui passe de la forme aromatique à la forme quinoïdique. Le polaron est localisé sur un nombre fini d'unités de répétition. Il présente une relation spin-charge différente de celle du soliton ; il est à la fois un porteur de charge (valeur $\pm e$) et un porteur de spin ($S=1/2$)

Le mouvement lent de l'électron dans la chaîne de polymère induit la polarisation et la déformation de celle-ci (La flexibilité de la chaîne conjuguée vient essentiellement de son caractère unidimensionnel qui rend particulièrement sensible le couplage entre les vibrations mécaniques du système (phonons) et le mouvement des électrons), donc l'électron se déplace simultanément avec sa déformation et sa polarisation. Ce qui confère au polaron de se contribuer au transport électronique dans le matériau (le long du squelette de la macromolécule contribution intra-chaîne ou de chaîne à chaîne contribution inter-chaîne).

Dans la structure de bandes, un polaron correspond à deux états localisés qui apparaissent à l'intérieur du gap : un niveau occupé par un seul électron proche de la BV, et un niveau « symétrique » proche de la BC vide, dans le cas d'un polaron positif.

Le polaron peut être détecté par Résonance Paramagnétique Electronique (RPE) [8], ou par mesures optiques [9].

Si enlevant (ou rajoutant) un électron supplémentaire au polaron existant, une nouvelle espèce peut se créer, le bipolaron dans lequel deux charges sont accommodées dans la même déformation locale de la chaîne, Les petits bipolarons possèdent un charge (valeur $\pm 2e$) et un spin nul ($S = 0$).

Un exemple de dopage p du polythiophène est représenté dans la (Figure I.17) [7].

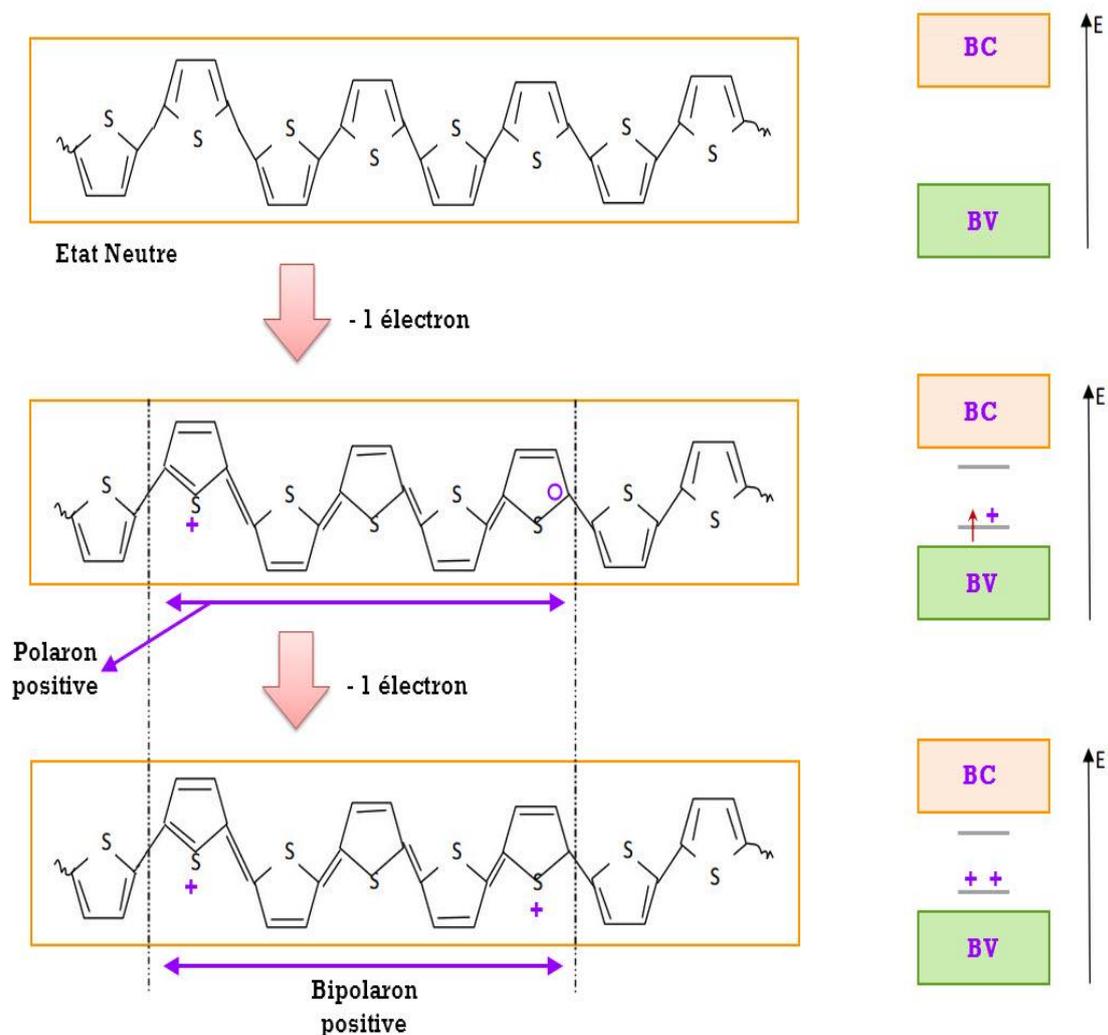


Figure I.17 : Dopage de type P du polythiophène.

I.7.2 : Les solitons

Cette quasi particule dite « soliton chargé » [10] apparaît lors du dopage des systèmes à état fondamental dégénéré (ex : trans-polyacétylène) voir (figure I.18). Le soliton se présente comme un défaut séparant deux parties de la chaîne présentant une phase inverse de l'alternance des doubles et simples liaisons.

Les solitons présentent une relation spin-charge différente de celle des polarons, Le soliton chargé possède une charge $\pm e$ mais un spin nul ($S = 0$) alors qu'un soliton neutre ($q = 0$) possède un spin $S = \frac{1}{2}$, Comme l'énergie est la même des deux côtés du défaut, un soliton peut se propager librement le long de la chaîne du polymère. En outre, le soliton correspond à un état localisé introduit au milieu du gap.

A fort taux de dopage les solitons peuvent former une bande de solitons. Dans ces systèmes, les solitons chargés assurent le transport électronique.

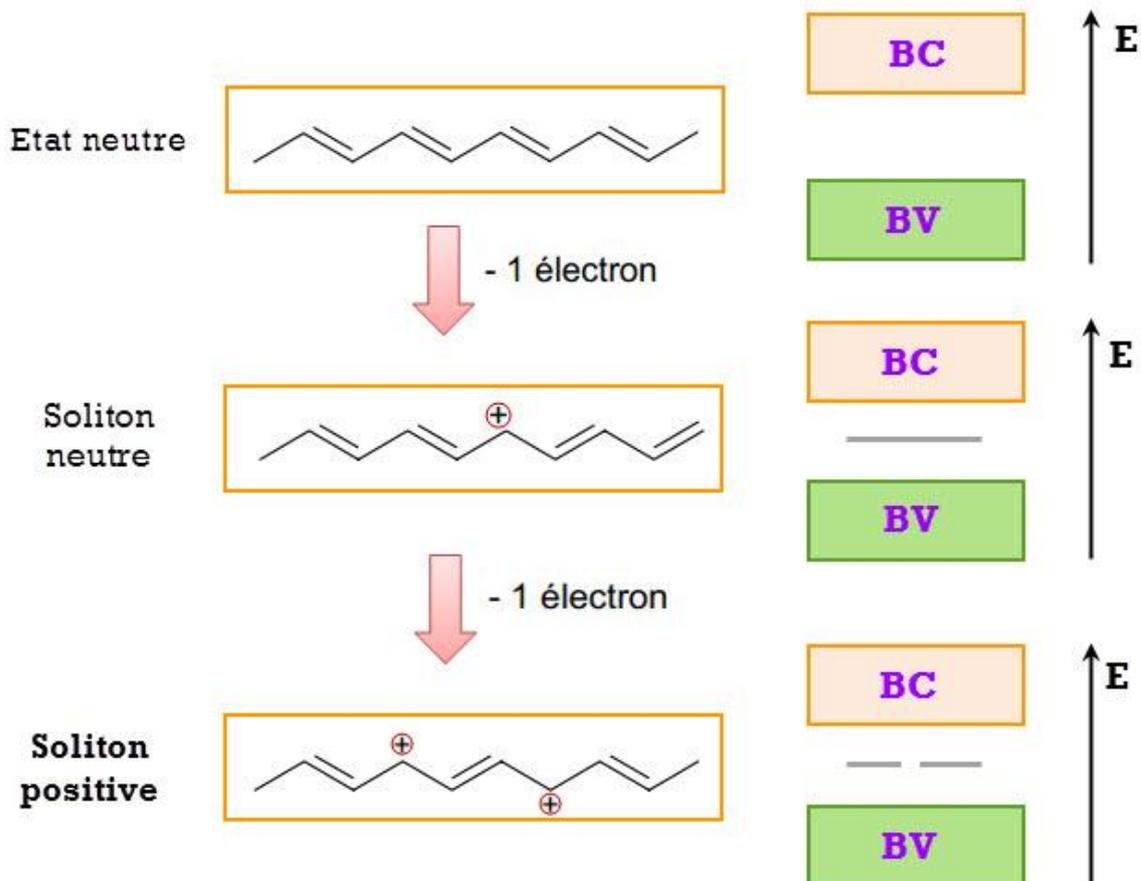


Figure I.18 : Dopage de type P avec des solitons pour le trans-polyacétylène.

I.8 : Le désordre

Les polymères π -conjugués sont des matériaux à structure plutôt désordonnée que ordonnée. Les chaînes longues forment une structure amorphe comme une pile de Spaghetti (Figure I.19). Ce désordre affecte de façon considérable les propriétés optiques et électroniques (influence sur la longueur de délocalisation des porteurs de charge).

On distingue deux sortes de désordre, l'homogène présent à l'échelle moléculaire et l'hétérogène présent à plusieurs échelles.

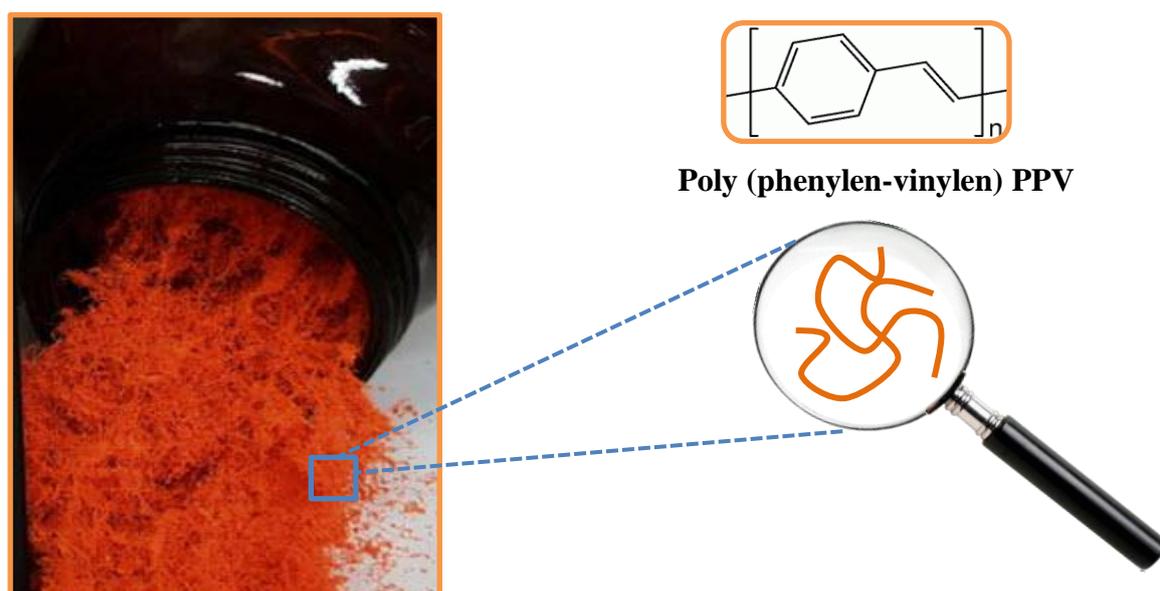
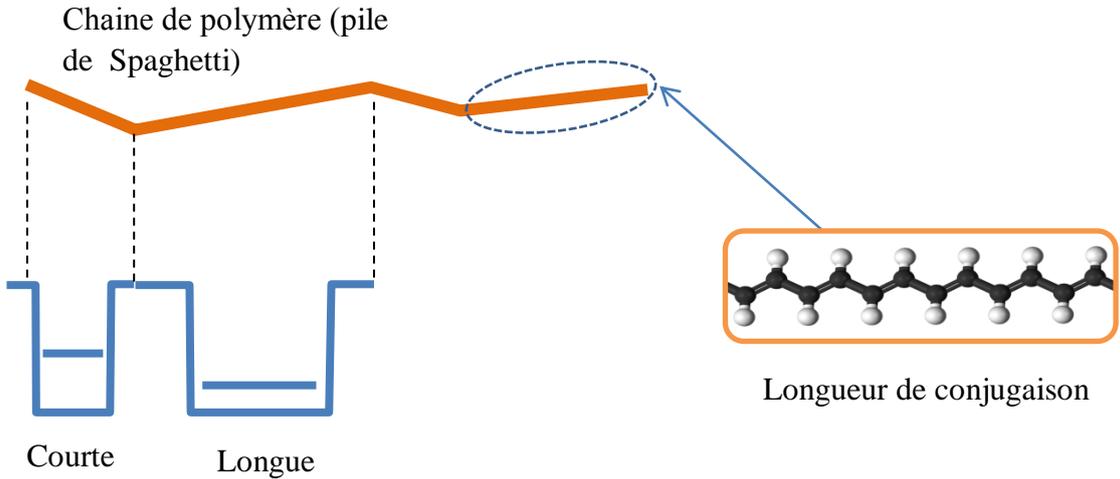


Figure I.19 : Structure en « pile de Spaghetti » de polymère conjugué Poly (phénylen-vinyle).

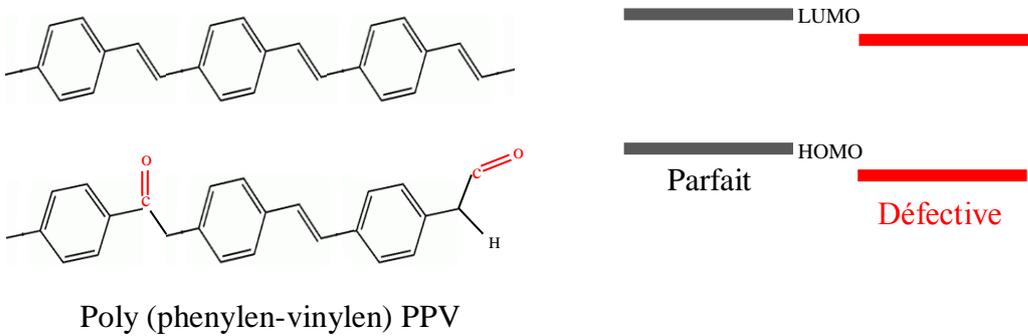
I.8.1 : Le désordre homogène

Les polymères conjugués sont des matériaux de nature amorphe. Toutefois, le désordre homogène (au niveau de la macromolécule individuelle) peut être attribué à plusieurs causes comme, Les défauts de polymérisations, de conjugaisons, conformations et bouts de chaînes (Figure I.20). Comme nous savons, en raison de l'irrégularité (physique ou chimique) la continuité électronique ne s'étend pas à travers la chaîne entière de polymère, et elle est limitée à une courte distance et s'étend typiquement à des 10 ± 3 unités du monomère, bien que cette longueur de conjugaison change d'unité à l'autre ainsi engendre des fluctuations dans le gap d'énergie (HOMO-LUMO) et dans la position absolue des bandes (Figure I.20 (a)). D'autre part, des défauts peuvent apparaître dans la structure chimique lors des processus de synthèse en créant un environnement différent (potentiel, polarisation, dipôles,...) à des différentes positions dans le

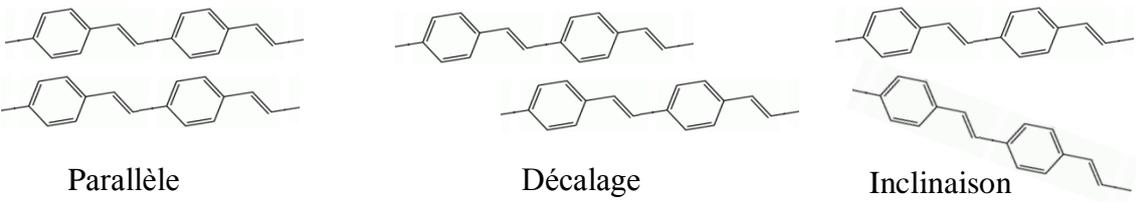
matériau et rendent difficile la transmission de conjugaison d'un cycle à l'autre et affectent les états électroniques en les localisant (Figure I.20 (b)). D'ailleurs, si nous tenons compte de l'effet provoqué par le couplage inter-chaînes, les fluctuations dans la distance entre les chaînes voisines deviennent importantes et peuvent perturber la structure de bande du matériau (Figure I .20 (c)).



(a) Une description conceptuelle d'une chaîne de polymère de courte longueur de conjugaison.



(b) Les défauts de la structure chimique



(c) Variation de la distance inter-chaînes

Figure I.20 : Facteurs structuraux affectant le transport.

I.8.2 : Le désordre hétérogène (hétérogénéité de dopage)

Ce modèle est décrit avec des notions de grains conducteurs (ou réseau métallique) qui sont séparés par des joints de grains qui constituent une barrière de potentiel pour les porteurs. La structure serait composée de zones ordonnées (fortement dopées : conductrices) incluses dans des zones amorphes (faiblement dopées : isolantes). Certains grains conducteurs peuvent être reliés entre eux par des chaînes de polymères. La (figure I.21). Ici, la conductivité serait gouvernée par le passage (effet tunnel) des porteurs à travers les barrières isolantes. Cette vision est difficilement applicable aux polymères conducteurs, car elle suppose que les chaînes s'arrêtent juste aux frontières des grains.

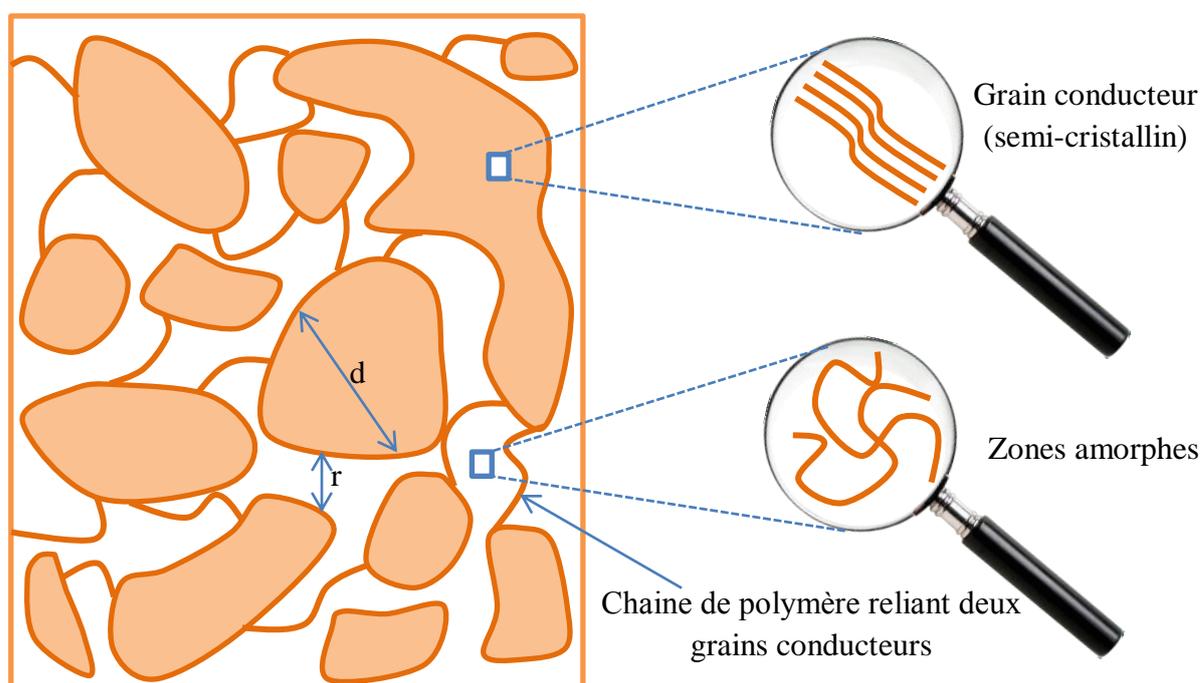


Figure I.21 : Représentation schématique du modèle hétérogène des polymères conducteurs où d est le diamètre des grains conducteurs et r la distance de la barrière isolante.

I.8.3 : Le rôle du désordre

Le premier concept valable aussi bien pour les matériaux cristallins que non cristallins (désordonnés) est la densité des états (DOS): $g(E)$. La fonction $g(E)$ est une quantité qui dénote la densité énergétique et volumique d'états électroniques (par unité d'énergie et unité de volume, pour un système 3D). D'un autre côté, dans les matériaux désordonnés, l'état d'un seul porteur de charge peut être localisé, contrairement aux états libres dans les matériaux cristallins. Depuis, l'apparition du papier d'Anderson sur l'absence de la diffusion dans les réseaux aléatoires [11], et le travail de Mott sur les matériaux non cristallins [12], la connexion entre un désordre dans un

système et une localisation de fonction d'onde a été bien établie. Dans un réseau aléatoire, les énergies ou les positions des sites de réseau sont aléatoirement distribués, et les états d'énergies les plus basses seront localisés malgré le recouvrement des fonctions d'ondes des états voisins, alors le désordre est souvent modélisé par des puits de potentiel distribués aléatoirement en profondeur (désordre énergétique) ou dans l'espace (désordre géométrique non représenté ici) et il introduit des niveaux énergétiques localisés (avec fonctions d'ondes localisées) (Figure I.22.a). Dans les milieux amorphes comme les polymères, le désordre est bien présent, les états correspondants se superposent à la zone des états localisés associés aux niveaux polaroniques qui apparaissent lorsque la chaîne de polymère est chargée. On obtient alors le schéma de bande général (figure I.22.b) où on a regroupé dans des queues de bandes (au voisinage des bandes π et π^*) les états discrets (localisés) associés aux « défauts » : désordre (qui peut être aussi une impureté) et charges polaroniques [13].

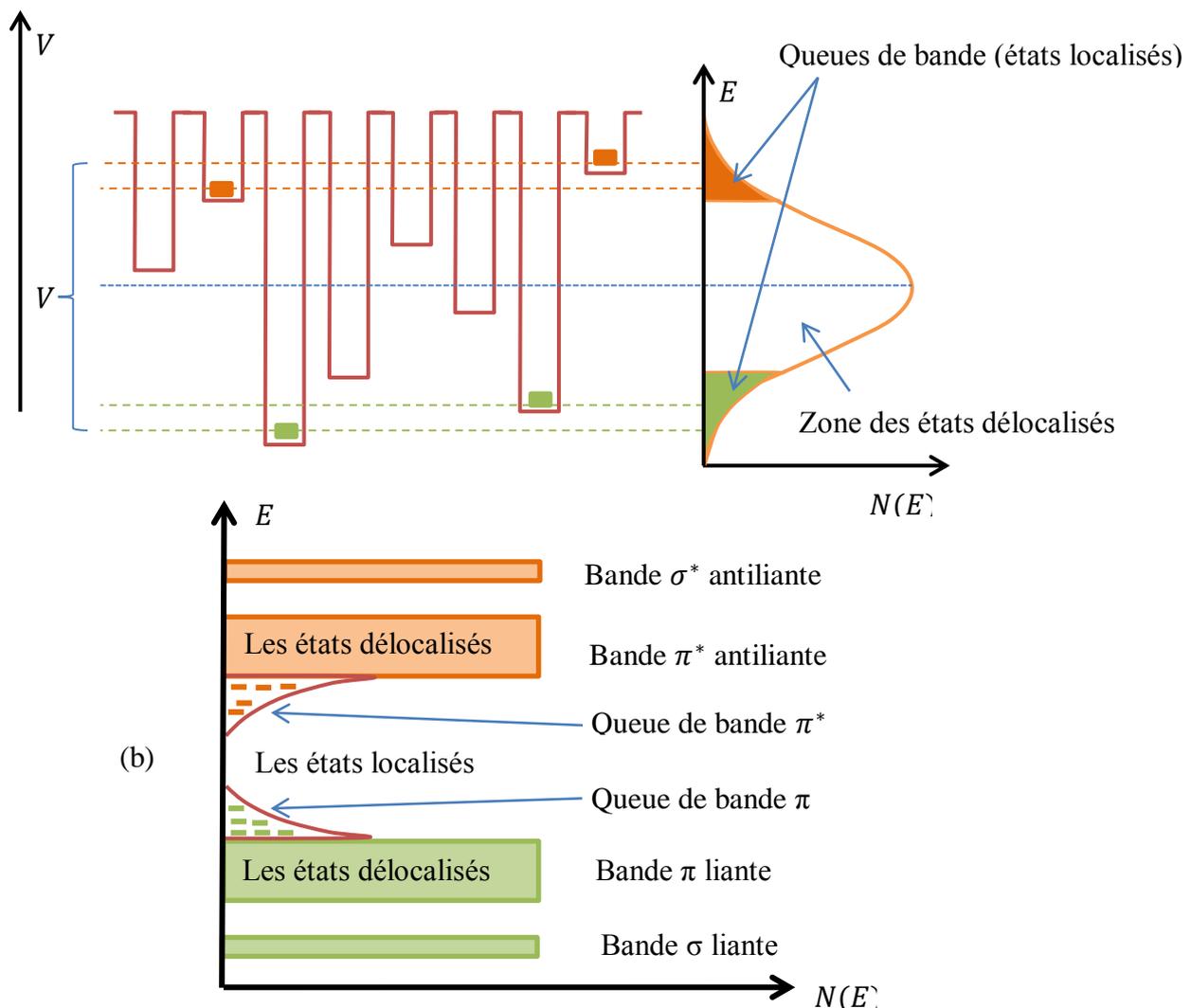


Figure I.22 : (a) Densité d'états pour les semi-conducteurs amorphes selon Anderson, (b) Schéma de bande générale. Les états localisés associés au désordre sont regroupés dans des queues de bande

I.9 : Le transport de charge

Les polymères conjugués diffèrent des matériaux classiques par la nature des porteurs de charges, qui ne sont pas des électrons ou des trous délocalisés dans les bandes de semi-conducteurs mais des défauts chargés auto-localisés (polarons et bipolarons). Ces états localisés ont une densité importante et contribuent à la conduction. Cette particularité a une conséquence directe sur les mécanismes de transport, donc la conduction va procéder par sauts « hopping » des porteurs de charges d'un état localisé à un autre plutôt que par propagation cohérente des électrons et des trous dans le réseau cristallin.

Les polarons dans les matériaux organiques, sont localisés sur la chaîne. Ainsi, le transport de ces charges se fait par sauts successifs entre états localisés. Ce processus de transport est complexe et constitue l'explication de la mobilité plus faible des matériaux organiques comparés aux semi-conducteurs classiques. On peut distinguer trois types de conduction voir (Figure I.23) [14].

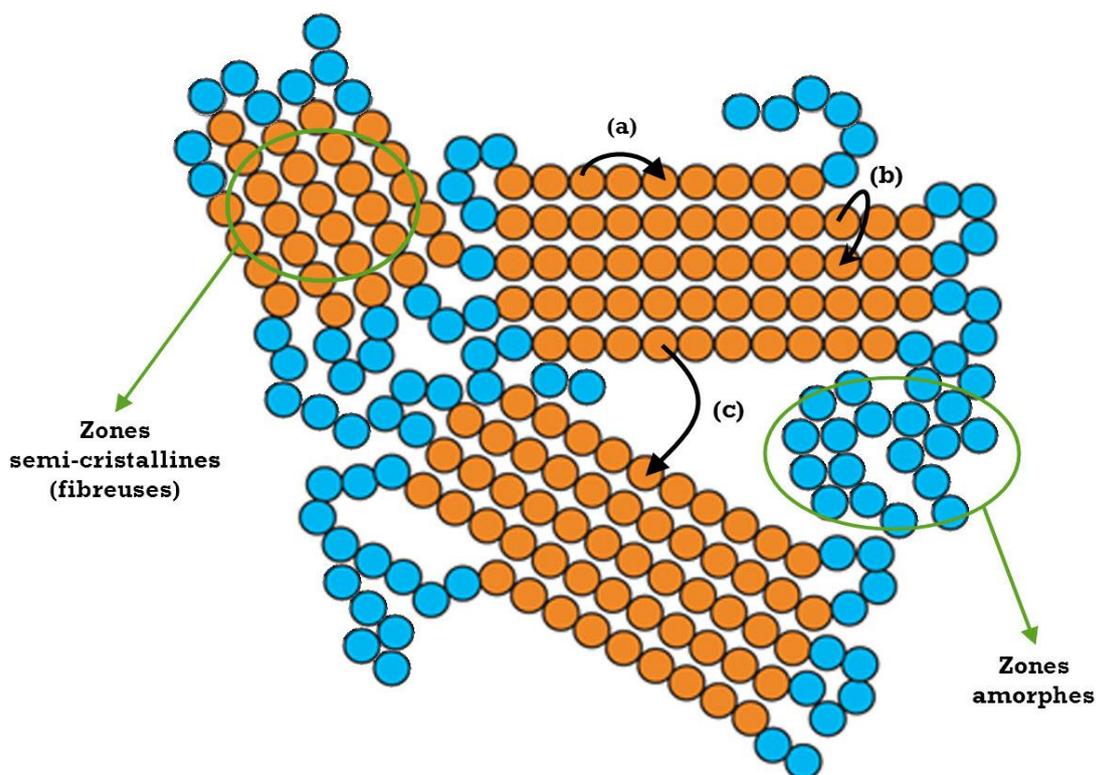


Figure I.23. Mécanisme de transport dans les polymères semi-conducteurs, a- le transport intramoléculaire (intra-chaîne), b- le transport intermoléculaire (inter-chaîne), c- le transport entre cristaux

La conduction le long de la chaîne conjuguée est dite conduction intra-chaîne. Si la conjugaison des électrons π est suffisamment étendue, alors la mobilité des porteurs est grande. Cependant, l'existence quasi systématique de défauts structuraux entraîne une rupture de la conjugaison et la mobilité peut être considérablement réduite. La longueur de conjugaison le long d'une chaîne de polymère n'est pas suffisante pour assurer elle seule le transport des charges le long d'une chaîne dans un film de polymère. Par conséquent, la conductivité électrique nécessite la contribution d'un transport entre les chaînes de polymère dite conduction inter-chaîne. Le transport inter-chaîne est issu du chevauchement des orbitales p_z de deux chaînes voisines, offrant la possibilité aux charges de passer d'une chaîne à une autre. Ce type de sauts (hopping) demande une énergie d'activation plus importante. La conduction inter-chaîne n'est donc possible que si la structure du polymère permet un bon empilement. Or, les polymères ne sont jamais à l'état cristallin et les valeurs de mobilité atteintes pour les polymères sont encore loin de celles des semi-conducteurs inorganiques.

I.10 : Application des polymères semi-conducteurs

Les polymères semi-conducteurs constituent aujourd'hui un domaine de recherche et d'innovation important au sein des nouvelles technologies. Ils sont utilisés à grande échelle dans de nombreuses applications dans l'optoélectronique comme les diodes électroluminescentes organiques (OLED), transistors à effet de champs organiques (OFET) et les cellules photovoltaïques organiques (OPV).

I.10.1 : Diodes électroluminescentes organiques (OLED)

Pour les (OLEDs : Organic Light-Emitting Diodes) (Figure I.24), le polymère est dans son état semi-conducteur intrinsèque (non dopé) et lorsque l'on applique une tension entre les deux électrodes, des électrons et des trous sont injectés par effet tunnel respectivement à la cathode et à l'anode. La recombinaison de ces deux porteurs au sein du polymère est à l'origine du phénomène de luminescence. L'injection des porteurs est limitée par la hauteur de la barrière de potentiel à l'interface polymère/électrode. Ainsi les tensions de fonctionnement peuvent atteindre quelques dizaines de volts [15].

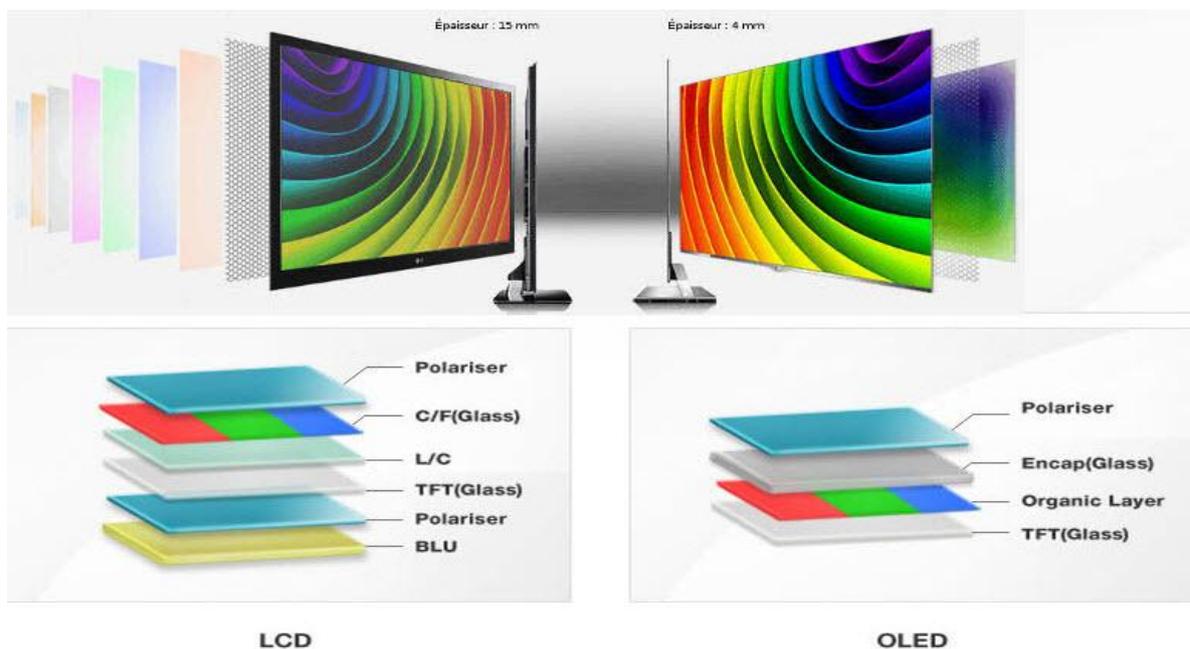


Figure I.24 : La différence entre la télévision LCD et la télévision OLED.

I.10.2 : Cellule photovoltaïque organique (OPV)

L'effet photovoltaïque est un phénomène qui consiste à générer de l'électricité par absorption et conversion de rayonnement solaire en énergie électrique. Le dispositif d'une cellule photovoltaïque organique est identique à celui d'une diode électroluminescente (Figure I.25). La couche active est constituée de molécules organiques respectivement donneurs d'électrons (possèdent un faible potentiel d'ionisation et permettant le transport des trous) et accepteurs d'électrons (possédant une forte affinité électronique et permettant le transport des électrons).

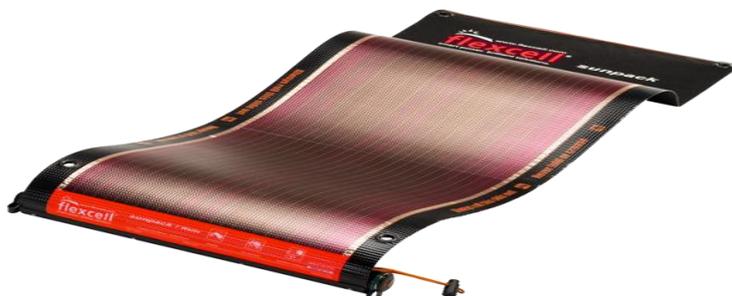


Figure I.25 : Panneaux solaire (Cellule photovoltaïque organique).

I.10.3 : Avantages et inconvénients***I.10.3.1 : Avantages***

- Faible coût.
- Composants souples, moins fragiles que les semi-conducteurs inorganiques, qui doivent être déposés sur des substrats plans et rigides, les semi-conducteurs organiques peuvent par exemple se rouler.
- Facilité de fabrication et auto-assemblage : les semi-conducteurs sont généralement faciles et économiques à fabriquer en laboratoire.
- Enfin, la technologie photovoltaïque organique présente des qualités sur le plan écologique car le produit fini est non polluant, silencieux et n'entraîne aucune perturbation du milieu, si ce n'est par l'occupation de l'espace pour installations de grandes dimensions.

I.10.3.2 : Inconvénients

- Faible durée de vie.
- Faibles rendements.
- Instabilité dans le temps : une cellule solaire doit être capable de produire de l'électricité pendant vingt ans au moins sans baisse de rendement significatif.

I.11 : Conclusion

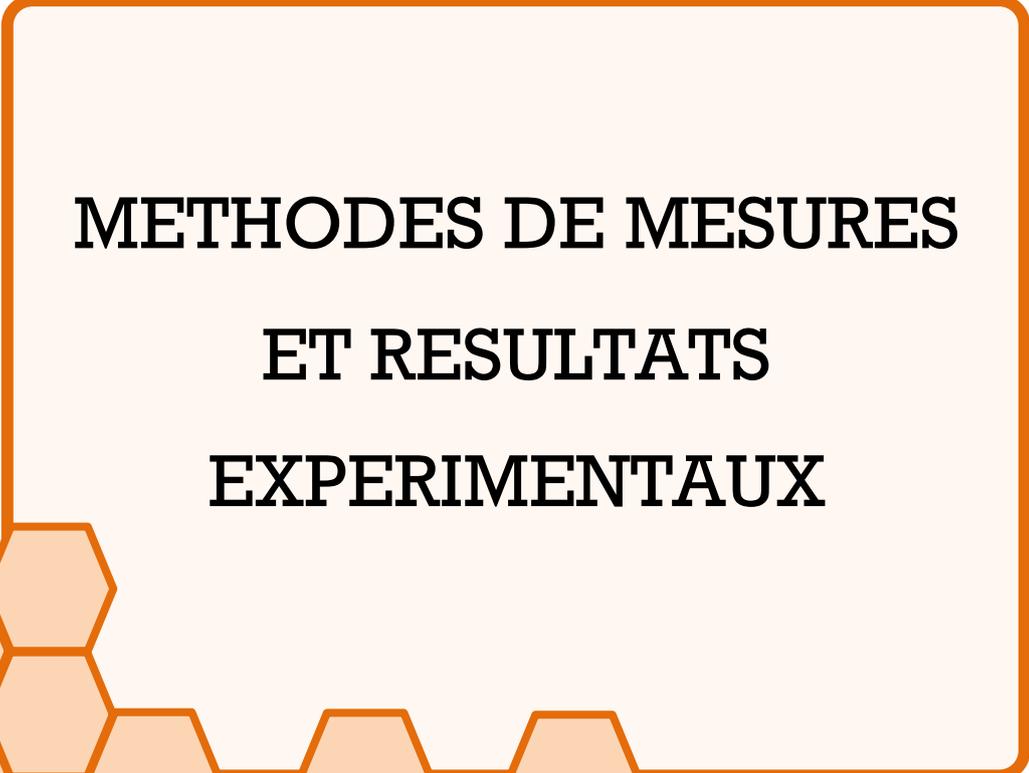
Les polymères conjugués sont des matériaux amorphes, leur caractère semi-conducteur est une conséquence du caractère de délocalisation de l'électron π avec propriétés électroniques similaires aux semi-conducteurs inorganiques. Ces propriétés sont les notions de bandes d'énergie permises et la présence d'une bande interdite (bande de valence, de conduction et gap). Le dopage de ces matériaux est un processus d'oxydation et réduction pour augmenter leur conductivité. Le mécanisme de conduction dans les semi-conducteurs organiques est assuré par des quasiparticules porteuses de charges comme les polarons ou les bipolarons et les solitons à travers leurs sauts (hopping) entre les états localisés.

Références

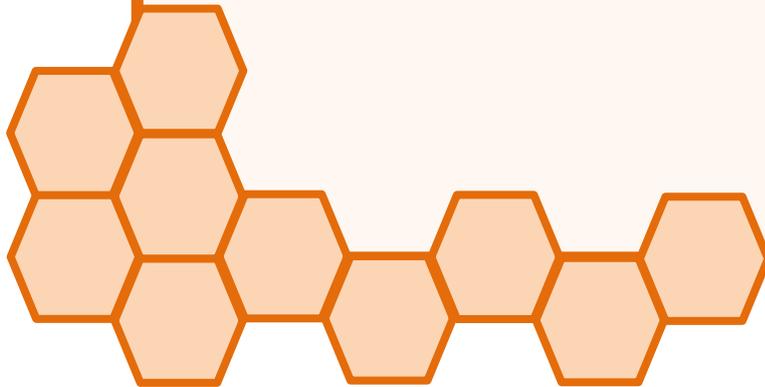
- [1] C. K. Chiang, C. R. Fincher, Jr. Y. W. Park, A. J. Heeger, H. Shirakawa, E. J. Louis, S. C. Gau, A. G. MacDiarmid «Electrical Conductivity in Doped Polyacetylene» *Phys. Rev. Lett.*, vol39, pp. 1098-1101 (1977).
- [2] M.E. Ernould, *Projet de physique appliquée « Les polymères semi-conducteurs »* (2005-2006).
- [3] J.P. Mercier, P. Godard, *Chimie organiques: une initiation*, 1995, Presses polytechniques et universitaires romandes, Lausanne.
- [4] A. J. Attias, *Polymères conjugués et polymères conducteurs électroniques*, Techniques de l'Ingénieur, traité Electronique E 1862.
- [5] A. Moliton, *Optoélectronique Moléculaire et Polymère: des concepts aux composants* Springer, (2003).
- [6] L. Sicot, "Etude et réalisation des cellules photovoltaïques en polymère". Thèse de Doctorat à l'Université Paris XI Orsay (1999).
- [7] A. Cuendias, Thèse de doctorat « Copolymères à blocs constitués d'un bloc rigide conjugué synthèse et auto-assemblage en solution » Université de Bordeaux-I (2007).
- [8] F. Genoud, M. Guglielmi, M. Nechtschein, et al, *Phys. Rev. Lett* 55, 118 (1985).
- [9] J. L. Bredas, J. C. Scott, K. Yakushi, et al, *Phys. Rev B Condens. Matter* 30, 1023 (1984).
- [10] S. Kivelson, *Physical Review B Condensed Matter* 25, 3798 (1982).
- [11] P. W. Anderson, *Phys. Rev.* 109, 1492-1505 (1958).
- [12] N. F. Mott et E. A. Davis, *Electronic processes in non-crystalline materials*, Second ed. Calderon Press, Oxford, (1979).
- [13] A. Larabi thèse étude numérique de la mobilité Electronique dans polymères conjugués ch1 (2009).
- [14] A. Djellouli, "Contribution à l'étude des propriétés thermiques et électriques des matériaux composites à base de polymère". Mémoire de Magister à l'Université Abou Bekr Belkaïd, Tlemcen (2012).
- [15] N.F. Mott and E.A. David, *Electronic in Non Crystallin Materials*, Oxford University Press, Oxford. 1979

A green ribbon graphic with a 3D effect, featuring a central rectangular section and decorative tails on both sides.

CHAPITRE : II

A large rectangular box with a light orange gradient background and a dark orange border.

**METHODES DE MESURES
ET RESULTATS
EXPERIMENTAUX**



II.1 Introduction

La mobilité est un paramètre important dans la compréhension du transport de charge dans les semi-conducteurs organiques désordonnés. En particulier, l'efficacité des cellules solaires à base polymères conjuguées est sensiblement réduite à cause de leur basse mobilité de porteur de charge. Par conséquent, la connaissance de la mobilité aide à concevoir et identifier les polymères efficaces pour les cellules solaires et d'autres applications. Par conséquent, la mesure de la mobilité dans divers systèmes est considérée comme un sujet central pour l'étude du transport. D'ailleurs, dans les semi-conducteurs inorganiques qui sont caractérisés par leur mobilité élevée, la détermination de celle-ci est effectuée en mesurant la conductivité et l'effet Hall. Cette technique n'est pas convenable pour déterminer la faible mobilité des polymères en raison de leurs grandes résistances. Une autre approche a été utilisée. En vue de mettre en évidence les méthodes et les résultats expérimentaux de la littérature, la plupart des techniques de mesures de la mobilité les plus populaires sont récapitulées ci-dessous (Figure II.1).

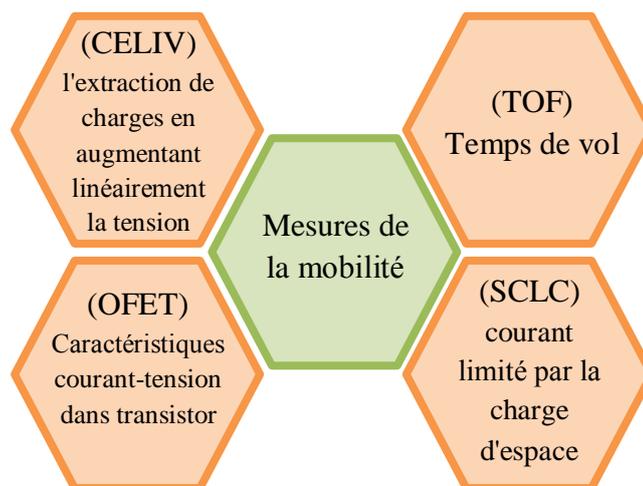


Figure II.1: Divers méthodes de mesures de la mobilité

Dans ce chapitre nous vous choisir deux techniques de mesure sera présentés La méthode expérimentale du temps de vol (TOF) est décrite dans le §(II.2), suivi d'une courte description du transistor a effet champ (OFET) et la méthode d'extraction de mobilité dans ces transistors dans le §(II.3).et finalement on présenter les résultats expérimentaux qui montrent la dépendance de la mobilité en champ électrique, en température et en concentration de porteurs de charge seront récapitulés d'une manière succincte dans le §(II.4).

II.2 : Technique de temps de vol (TOF)

La technique du temps de vol (TOF : Time of Flight) a été décrite pour la première fois par Haynes et Shockley [1], Lawrence et Gibson [2], Kepler [3] et LeBlanc [4]. Historiquement, cette technique a été employée principalement pour étudier les propriétés de transport dans les solides inorganiques, caractérisés par leur mobilité élevée, et a été largement utilisée pour déterminer la mobilité des porteurs dans certains films organiques [5].

Outre le fait que cette méthode est facile à mettre en œuvre, du moins en théorie, elle présente l'avantage de déterminer non seulement la mobilité des porteurs, mais aussi le caractère dispersif ou non dispersif du transport. Les autres techniques de mesure de la mobilité (transistor à effet de champ notamment) ne donnant pas accès à ce dernier paramètre.

II.2.1 : Principe de la technique

Une couche de polymère d'épaisseur de l'ordre de quelques micromètres est prise en sandwich entre deux électrodes voir la (Figure II.2). Généralement, on utilise de l'ITO (oxyde d'indium et d'étain) et de l'aluminium semi-transparent. Une impulsion de lumière à travers la cathode métallique crée une distribution de paires électron-trou qui sont photo-générées au voisinage de cette électrode. Les deux électrodes sont reliées à un circuit externe par l'intermédiaire d'une résistance R et d'une batterie de potentiel U .

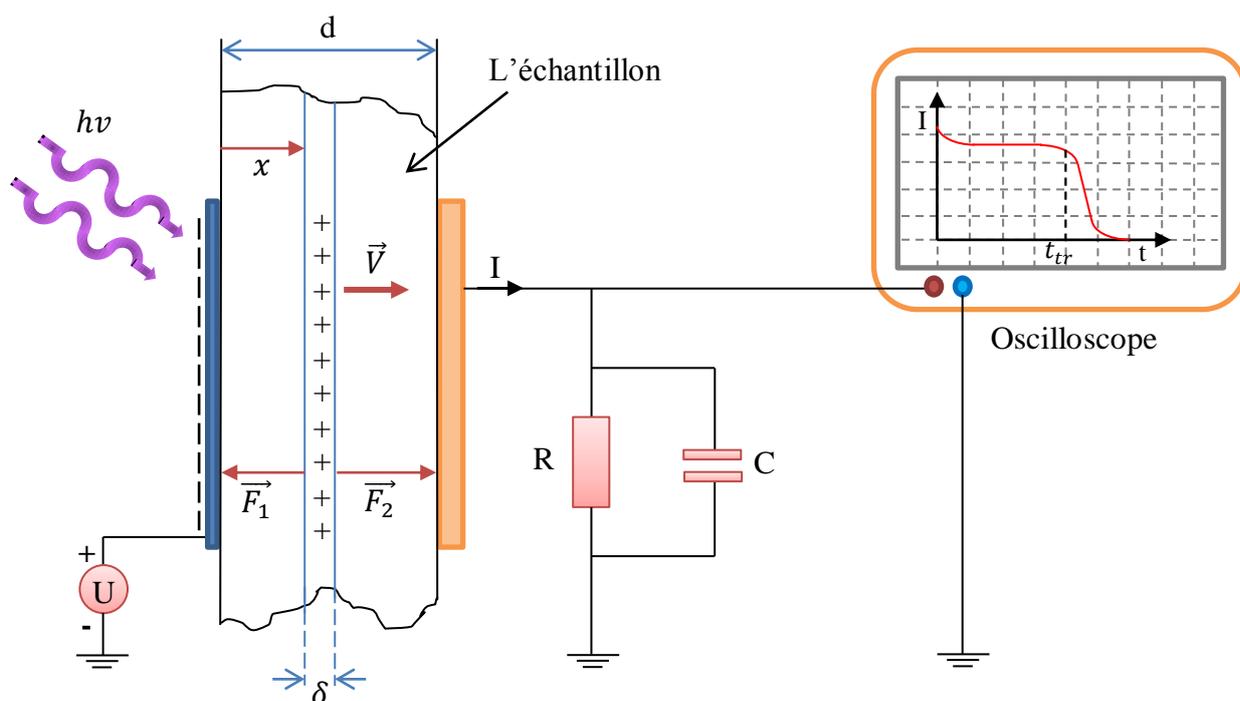


Figure II.2 : Schéma de l'expérience du temps de vol (TOF).

L'application d'un champ électrique externe sur l'échantillon permet de séparer les porteurs de charges, Les polymères conjugués étant en grande majorité des conducteurs de trous, le champ appliqué est tel que les électrons restent localisés au niveau de l'aluminium, tandis que les trous, après avoir traversé la couche de polymère, sont collectés au niveau de l'électrode d'ITO

Le temps mis par les porteurs pour traverser la couche est appelé temps de transit et est noté t_{tr} , Avec t_e la durée de pulsation lumineuse devrait être courte $t_{tr} \gg t_e$.

L'analyse de cette expérience est basée sur la simple hypothèse que l'échantillon peut être bien approximé par une capacité $C_{éch}$ symétrique et uniforme de sorte qu'elle est considérée comme unidimensionnelle. On suppose que l'impulsion de lumière crée plusieurs paires électron-trou ou excitons qui sont dissocié par le champ électrique appliqué en charges négatives et positives. Les charges négatives s'écoulent dans le circuit électrique, vers l'électrode positive, tandis que, les charges positives sont entraînées par le champ électrique vers l'électrode opposée en faisant des marches aléatoires avec une probabilité de saut dans une direction avant et arrière différente [6].

Plus exactement, quand il y a beaucoup de pièges, les charges seront piégées et libérées plusieurs fois pendant leur dérive. Elles sont distribuées dans tout l'échantillon et le transport peut être qualifié de dispersif. S'il n'y a pas de pièges ou très peu de pièges dans l'échantillon, la distribution de charges est assimilée à un plan uniformément chargé, avec une densité de charges de surface ρ_e , une épaisseur δ et se déplaçant à la vitesse v (Transport non-dispersif).

Macroscopiquement, toutes les charges positives seront entraînées vers l'anode opposée dans un plan de position x à partir de l'électrode gauche (l'anode). L'épaisseur de l'échantillon doit être beaucoup plus grande devant la largeur de la zone de distribution des charges $d \gg \delta$.

Le champ électrique résultant appliqué sur l'échantillon est donc la superposition des champs électriques interne et externe. Par conséquent, le champ résultant est non seulement non uniforme mais aussi inconnu. Pour contourner cette difficulté expérimentale nous ajustons l'éclairage à de faible intensité. Cette condition est remplie lorsque la quantité de charges transportées est inférieure au produit $C_{éch} \times V$ où $C_{éch}$ est la capacité de l'échantillon et V la tension appliquée.

La théorie d'électromagnétisme élémentaire montre qu'en appliquant le théorème de Gauss, nous pouvons déduire la variation des champs électriques \vec{F}_1 et \vec{F}_2 induits par le déplacement du paquet de charges selon les expressions suivantes :

$$\vec{F}_1(t) = -\frac{Q}{S\varepsilon_0} \left(1 - \frac{x(t)}{d}\right) \quad (\text{II.1})$$

et

$$\vec{F}_2(t) = \frac{Q}{S\varepsilon_0} \left(\frac{x(t)}{d}\right) \quad (\text{II.2})$$

où, S la surface de l'échantillon, d son épaisseur, Q la charge transportée et $x(t)$ la position du paquet de charges en fonction du temps. ε_0 La permittivité, Le déplacement du paquet de charges cause la variation temporelle de $\vec{F}_1(t)$ et $\vec{F}_2(t)$. Cela induit un densité de courant que nous pouvons calculer grâce à la formule suivante:

$$\vec{j}(t) = \varepsilon_0 \frac{\partial \vec{F}(t)}{\partial t} \Rightarrow j(t) = \frac{Q}{sd} \left(\frac{\partial x(t)}{\partial t}\right) \quad (\text{II.3})$$

Dans notre cas, le courant que nous mesurons dans le circuit externe est donc:

$$i(t) = \vec{j}(t) \cdot d\vec{S} \Rightarrow i(t) = j(t) \cdot S \quad (\text{II.4})$$

(II.4) dans (II.3) on trouve :

$$i(t) = \frac{Q}{d} v \quad (\text{II.5})$$

ou $v = \frac{\partial x(t)}{\partial t}$ est la vitesse du paquet de charges.

Donc, si la vitesse v de la distribution de charge reste constante pendant le temps de la traversée, alors, le courant $i(t)$ présentera un plateau. Ce dernier disparaîtra si la vitesse change en fonction du temps.

La mobilité des porteurs se détermine en combinant les relations définissant la vitesse de dérive v des porteurs :

$$v = \frac{d}{t_{tr}} \quad (\text{II.6})$$

$$\mu = \frac{v}{F} \quad (\text{II.7})$$

(II.6) dans (II.7) on trouve :

$$\mu = \frac{d}{F t_{tr}} \quad (\text{II.8})$$

$$\text{On a } F = \frac{V}{d} \quad (\text{II.9})$$

(II.9) dans (II.8) on trouve :

$$\mu = \frac{d^2}{V t_{tr}} \quad (\text{II.10})$$

II.2.2 : Les différents modes de transport

II.2.2.1 : Transport non-dispersif

Les porteurs générés lors de l'illumination dérivent à une vitesse constante. Ils transitent donc ensemble dans la couche de polymère, et leur déplacement peut être assimilé à celui d'une gaussienne, dont la dispersion rend compte de l'étalement du paquet de porteurs. C'est la raison pour laquelle on parle aussi dans ce cas de transport Gaussien. Le courant induit par cette dérive s'écrit selon la relation (II.11).

$$i = \frac{Nq\mu E}{d} \quad (\text{II.11})$$

où N représente le nombre de porteurs générés et q la charge élémentaire (les autres paramètres ont été définis précédemment). Ce courant est constant pendant toute la traversée de la couche (on considère négligeable, dans ce cas, le piégeage des porteurs). Observer un transport non-dispersif rend donc compte de la bonne qualité du matériau étudié. Le temps de transit, qui permet de déterminer la mobilité, correspond au moment où l'axe principal de la gaussienne atteint l'électrode collectrice, entraînant la chute du courant. Les figures (II-3) et (II-4) illustrent la propagation des porteurs dans la couche de polymère et l'allure du photo-courant en fonction du temps.

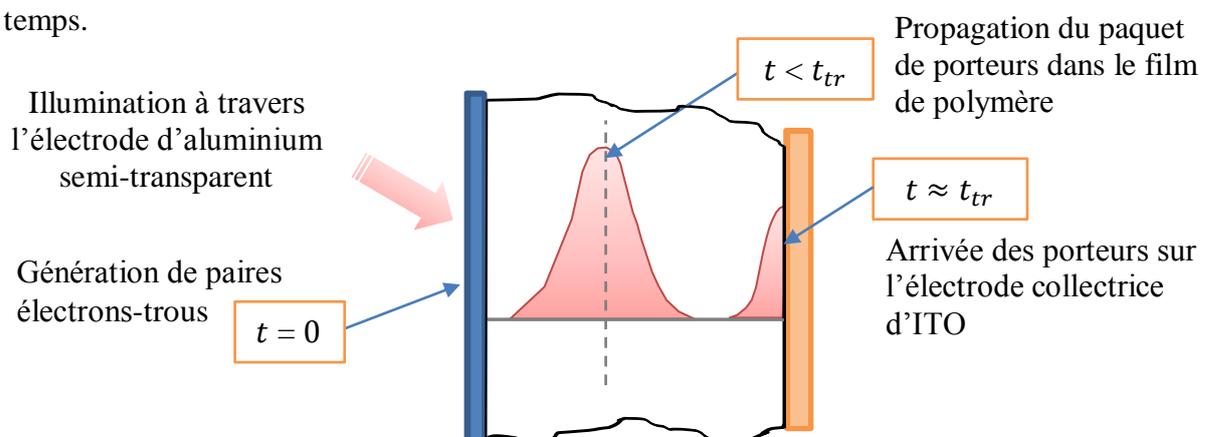


Figure II.3 : Déplacement des porteurs dans le cas d'un transport non-dispersif

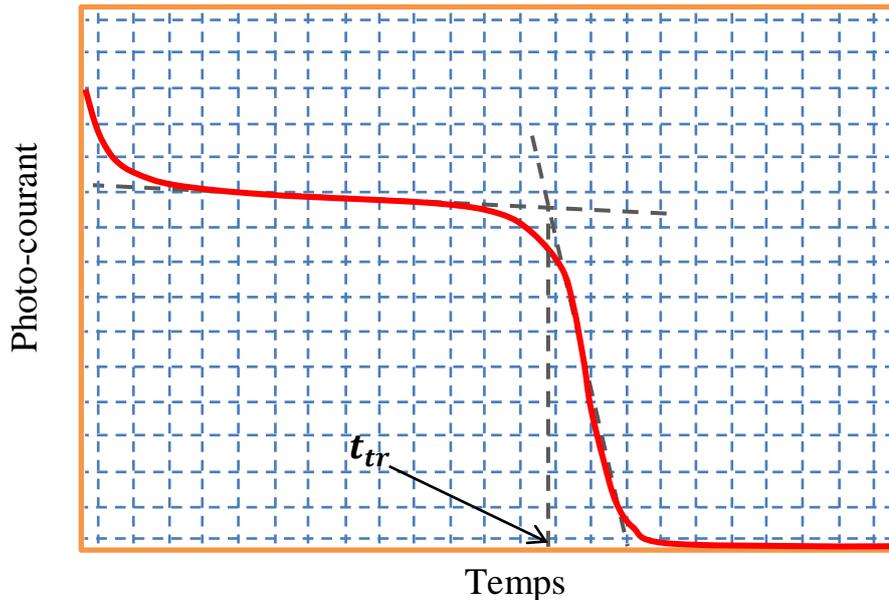


Figure II.4 : Photo-courants typiques de temps de vol transport non dispersif

II.2.2.1 : Transport dispersif

Contrairement au cas précédent, le paquet de porteurs générés ne se déplace pas de manière symétrique autour d'une position principale. C'est pourquoi ce transport est également qualifié de non-Gaussien. En effet, après illumination, la propagation des porteurs s'accompagne d'une succession de processus de piégeage-dépiégeage. Ainsi, la distribution de porteurs s'étend sur une grande partie du volume de la couche de polymère. Il en résulte une diminution du courant au cours du temps. En effet, alors qu'une partie des porteurs a atteint l'électrode collectrice, un grand nombre reste temporairement piégé dans le film.

Les équations suivantes permettent de définir l'allure du courant [7] :

$$\left\{ \begin{array}{ll} i(t) = t^{-(1-\alpha)} & \text{pour } t < t_{tr} \\ i(t) = t^{-(1+\alpha)} & \text{pour } t > t_{tr} \end{array} \right.$$

Où α , compris entre 0 et 1, est un paramètre lié au désordre.

Dans cette situation, le temps de transit caractérise l'arrivée des premiers porteurs sur l'électrode collectrice.

Les figures (II-5) et (II-6) illustrent la propagation des porteurs dans la couche de polymère et l'allure du courant en fonction du temps.

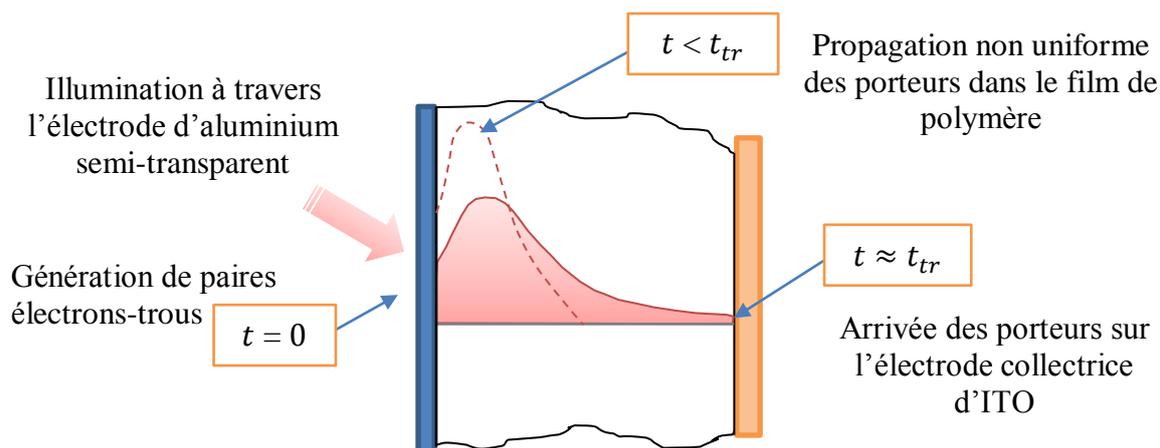


Figure II.5 : Déplacement des porteurs dans le cas d'un transport non-dispersif

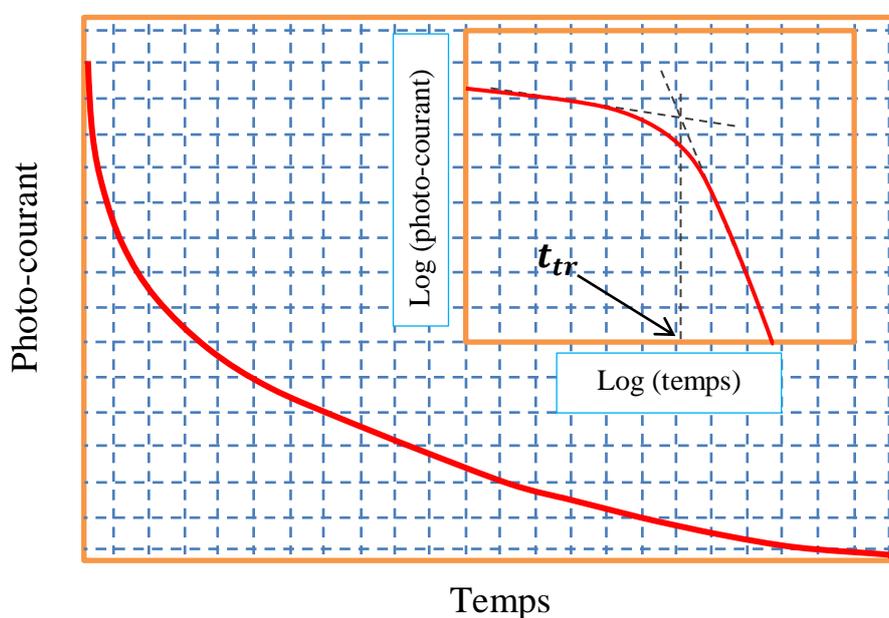


Figure II.6 : Photo-courants typiques de temps de vol transport dispersif

Le point commun de ces deux types de transport est la détermination du temps de transit. En effet, que le transport soit dispersif ou non, l'allure du courant en échelle log-log présente un point d'inflexion. L'intersection des deux asymptotes donne en abscisse la valeur du temps de transit des porteurs.

II.3 : Transistors à effet de champ organique (OFET)

Le concept de transistor à effet de champ FET (pour Field Effect Transistor), proposé en premier lieu par Lilienfield en 1930 [8] et plus tard étudié par Shockley et Pearson en 1948 [9], a commencé à être utilisé pour des applications pratiques seulement en 1960 [10]. Le FET le plus connu est le métal oxyde semi-conducteur FET (MOSFET).

Les transistors organiques à effet de champ OFET (Organic Field Effect Transistor) connaissent un envol remarquable pour leurs applications potentielles dans l'électronique de demain. Ces dispositifs utilisent comme éléments actifs des semi-conducteurs organiques «plastiques», c'est-à-dire à base de carbone et d'hydrogène. Parmi les avantages de ces matériaux par rapport aux transistors classiques à base de silicium on peut citer, la flexibilité, la légèreté et la transparence.

Un transistor organique à effet de champ, a la possibilité d'utiliser l'effet du champ électrique pour contrôler la densité de porteurs de charges dans le dispositif et ainsi l'intensité du courant qui le traverse. Il est constitué de plusieurs éléments essentiels qui sont présente dans (Figure II.7) suivant :

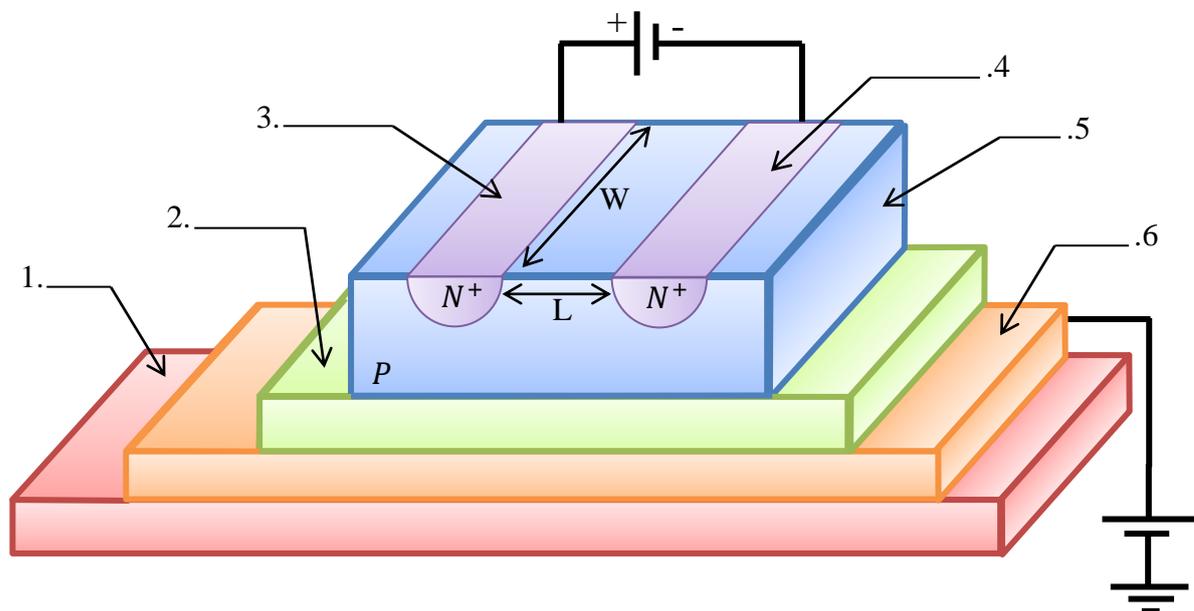


Figure II.7: Structure d'un transistor à effet de champ.

1. **Le substrat** : (support) sur lequel le transistor sera fabriqué et utilisé.
2. **Un isolant diélectrique** : (qui peut être un oxyde ou un polymère) séparer les deux électrodes (grille) et le semi-conducteur.

3. **La source** : à partir de laquelle proviennent les charges qui seront transportées par la couche active.
4. **Le drain** : sur lequel est appliquée une tension qui permet de déplacer les charges dans le canal semi-conducteur.
5. **Le semi-conducteur** : est le cœur du transistor. Celui qui définira les propriétés électroniques du transistor, étant le siège du transport de charges dans le canal de conduction
6. **La grille** : La grille est l'électrode de base, permet de polariser le semi-conducteur afin de rendre possible le transport de charges. La polarisation se fait en appliquant une tension appropriée entre la grille et la source, créant ainsi un champ électrique responsable de l'appellation "transistor à effet de champ". Entre la grille et le semi-conducteur se trouve l'isolant de grille qui permet d'empêcher le passage du courant

Les deux électrodes source et drain de largeur W séparées d'une distance L qui sont en contact avec la couche active.

Dans le cas des transistors organiques, la couche active est généralement déposée par évaporation, à la tournette ou en encore par drop-casting selon la nature du matériau. L'électrode de grille peut être un métal ou, du silicium fortement dopé. Comme diélectrique de grille, des isolants inorganiques tels que l'oxyde de silicium (obtenu par croissance thermique sur du silicium ou déposé par pulvérisation), l'oxyde d'aluminium et le nitrure de silicium ou des polymères isolants tels que le poly(méthylmétacrylate) (PMMA) ou le poly(4-vinylphénol) (PVP) [11] sont souvent utilisés en fonction de la structure du transistor.

Les électrodes de source et de drain sont souvent des métaux à fort travail (transistor type P) d'extraction comme l'or mais aussi des métaux à faible travail d'extraction comme le palladium, l'argent ou l'aluminium (transistor type N).

II.3.1 : Principe du transistor organique à effet de champ (OFET)

La (Figure II.8) montre la géométrie du transistor à effet de champ. Un isolant diélectrique (qui peut être un oxyde ou un polymère) est en contact avec une électrode (grille) d'un côté. De l'autre côté on dépose le semi-conducteur organique (un polymère comme PPV ou un cristal organique comme le pentacène). Au-dessus de ce dernier on dépose des contacts métalliques (Drain et source). La tension de grille V_G polarise le diélectrique et du coup, des charges apparaissent à l'interface entre le semi-conducteur et l'isolant. On dit qu'il y a formation

d'un canal. L'application d'une tension électrique entre le drain et la source fait drainer les charges et un courant I_{DS} modulable par la tension de grille circulera dans le circuit extérieur.

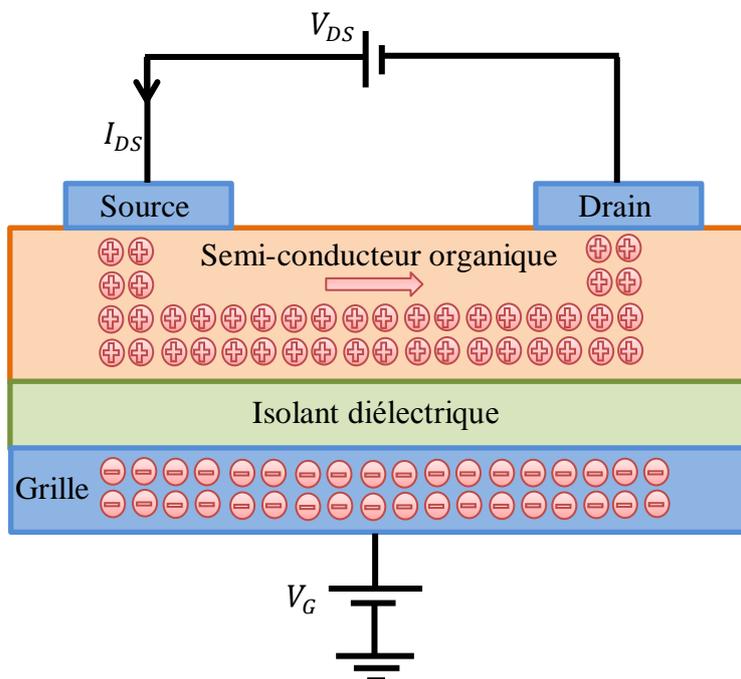


Figure II.8: Schéma d'un transistor organique à effet de champ.

Contrairement au silicium monocristallin conventionnel, les propriétés de transport des semi-conducteurs organiques désordonnés sont dominées par les états localisés [12]. En appliquant une tension de grille dans un transistor à effet de champ, les porteurs de charge s'accumulent dans le semi-conducteur près de l'isolant. Ils remplissent les états inférieurs du semi-conducteur organique. Toutes les charges additionnelles dans le système occuperont des états aux énergies relativement élevées, qui signifient qu'ils auront besoin de moins d'énergie d'activation pour sauter sur d'autres sites. Par conséquent, la mobilité sera augmentée et croit avec la densité des porteurs de charge. Donc, les transistors à effet de champ organique (OFET) sont utilisés pour étudier la dépendance de la mobilité à la densité de charges (concentration), bien que dans les OFET la densité des porteurs de charge ne soit pas uniformément distribuée dans le canal, mais diminue dans une direction perpendiculaire à l'interface semi-conducteur/isolant vers le volume du semi-conducteur. Pour une valeur donnée de V_G on a une distribution des porteurs de charge dans l'épaisseur de la couche d'accumulation. En littérature, la mobilité dans un (OFET) est déterminée en supposant que tous les porteurs de charge ont la même mobilité.

II.3.2 : Comparaison entre OFET et FET

Le passage d'un dispositif inorganique à un dispositif organique nécessite un certain nombre de modifications. Le principal changement concerne la structure. Un transistor à effet de champ organique peut en effet se présenter sous trois formes, représentées sur la figure (II.10). Dans la configuration « top gate », le dépôt de l'électrode de grille sur l'isolant constitue la dernière étape dans l'élaboration du transistor (Fig. II-9.a). Nous ne nous attarderons pas sur cette structure, car elle n'a été que très rarement utilisée.

Dans les configurations empilée inversée et coplanaire inversée, comme le montrent les figures (II-9.b et II-9.c), les premières étapes de la fabrication du transistor sont identiques : substrat, puis grille, puis isolant. La différence entre les deux structures est l'ordre dans lequel se font les dépôts des électrodes de source et de drain et du semi-conducteur organique. C'est, d'ailleurs, ce qui leur a donné leur nom (en anglais).

- configuration empilée inversée (ou plus généralement « top contact ») (Figure. II-9.b) : les électrodes de source et de drain sont déposées après le dépôt de la couche active et terminent le dispositif.
- configuration coplanaire inversée (ou plus généralement « bottom contact ») (Fig. II-9.c) : le dépôt de la couche active se fait après celui des électrodes de source et de drain.

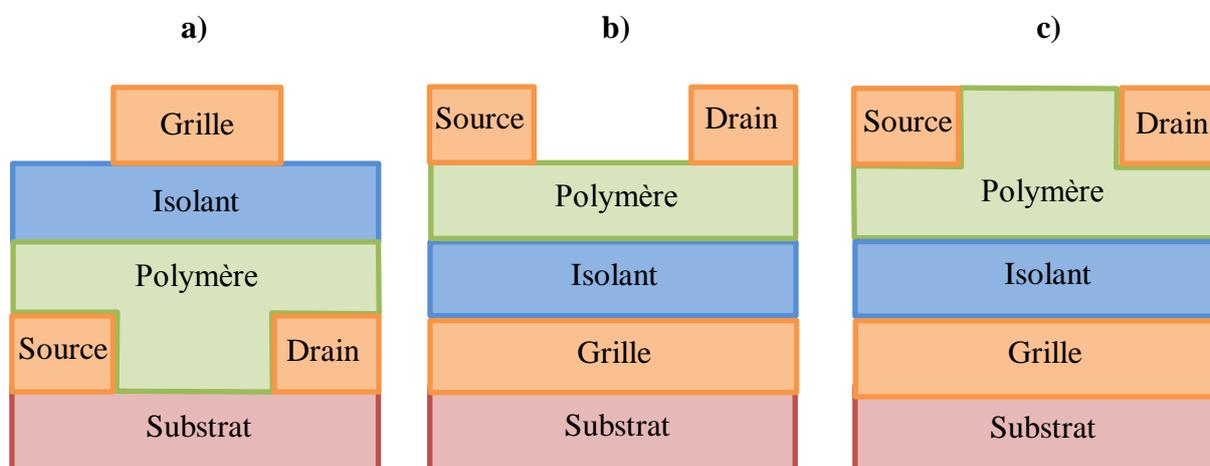


Figure II.9 : Configurations possibles pour l'élaboration d'un transistor à effet de champ organique. a) dispositif « top gate », b) dispositif empilé inversé, c) dispositif coplanaire inversé.

Il a été démontré que la configuration « top contact » était la plus performante [13]- [14]. Pourtant, c'est la configuration « bottom contact » qui est la plus utilisée. L'une des raisons de ce

choix concerne la longueur du canal. En effet, le dépôt de la couche active organique sur l'isolant ne permet pas de réaliser les contacts de source et de drain par photolithographie. Ceux-ci sont évaporés sous vide à travers un masque mécanique, ce qui limite la miniaturisation des dispositifs (avec cette technique, la longueur du canal descend rarement en dessous de 40 à 50 μm). La configuration « bottom contact » permet également de minimiser la couche active. D'autre part, dans une telle structure, le dépôt de la couche organique est réalisé en dernier. L'avantage est que la couche organique ne subit aucun traitement qui pourrait la détériorer. L'inconvénient, par contre, est la possibilité d'obtenir de mauvais contacts entre le film organique et les électrodes de source et de drain.

Il existe d'autres points qui différencient les transistors organiques des transistors inorganiques. Dans un transistor à effet de champ organique, le canal conducteur ne se forme pas dans le substrat mais dans une fine couche semi-conductrice organique (Figure II.10). Il n'est donc pas isolé du reste de la couche active.

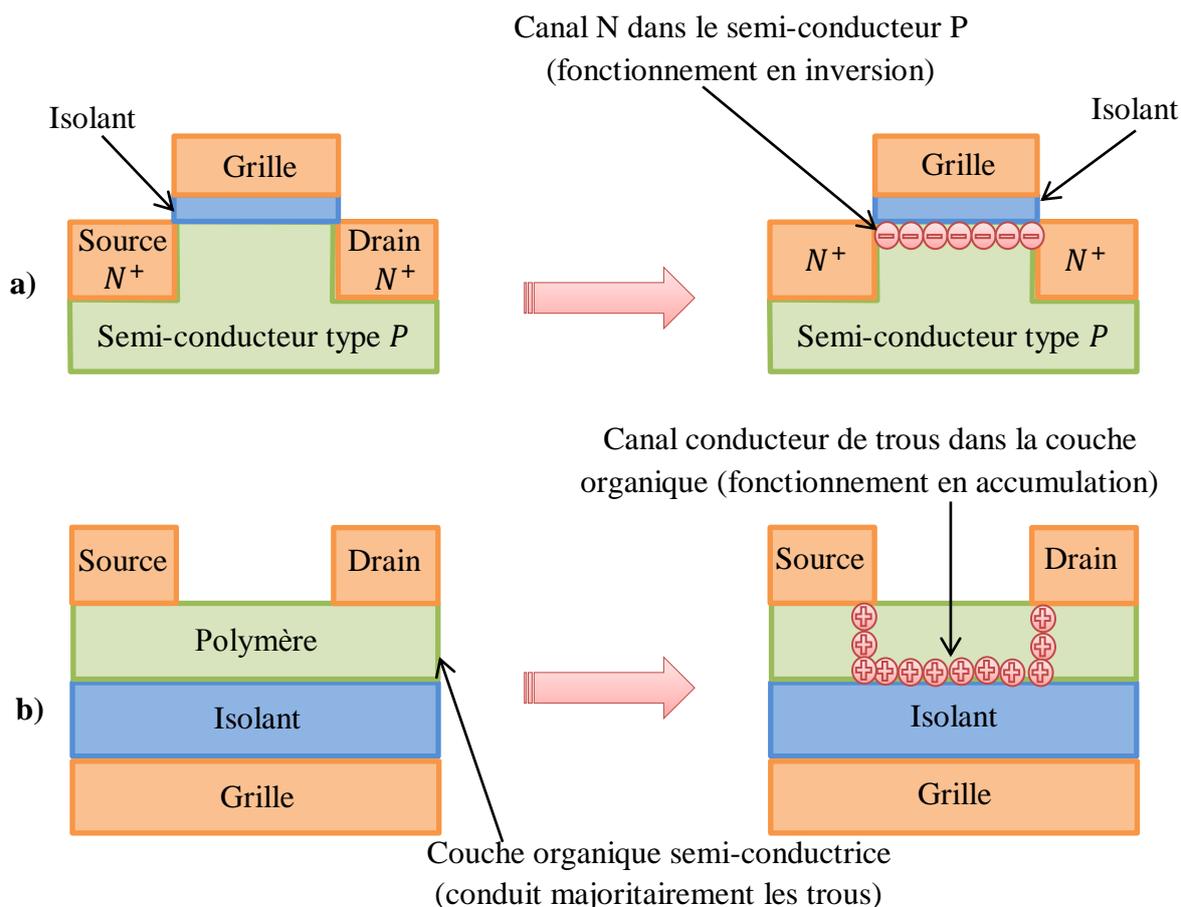


Figure II.10 : Localisation du canal et mode de fonctionnement des transistors à effet de champ a) inorganique et b) organique

Notons que les semi-conducteurs organiques sont, en grande majorité, des conducteurs de trous, et, comme indiqué sur la (Figure II-10.b), le transistor organique fonctionne en accumulation, et non pas en inversion. Il s'agit là encore d'une différence majeure entre les transistors à effet de champ organique et inorganique. Le canal conducteur se forme par l'attraction des charges (les trous) à l'interface entre l'isolant et le semi-conducteur organique lors de l'application d'une tension de grille négative par rapport à la source.

II.3.3 : Caractéristiques courant-tension dans OFET

Les caractéristiques électriques (I-V) des transistors organiques sont modélisables de manière semblable à celles des transistors à effet de champ conventionnels. Par ailleurs, la majorité des semi-conducteurs organiques présentent un comportement de type p (les porteurs de charge sont des trous). Nous pouvons, dès lors, distinguer deux modes de fonctionnement en fonction de la polarisation du transistor:

- grille polarisée positivement $V_G > 0$ mode de déplétion.
- grille polarisée négativement $V_G < 0$ mode d'accumulation voir (Figure II.11).

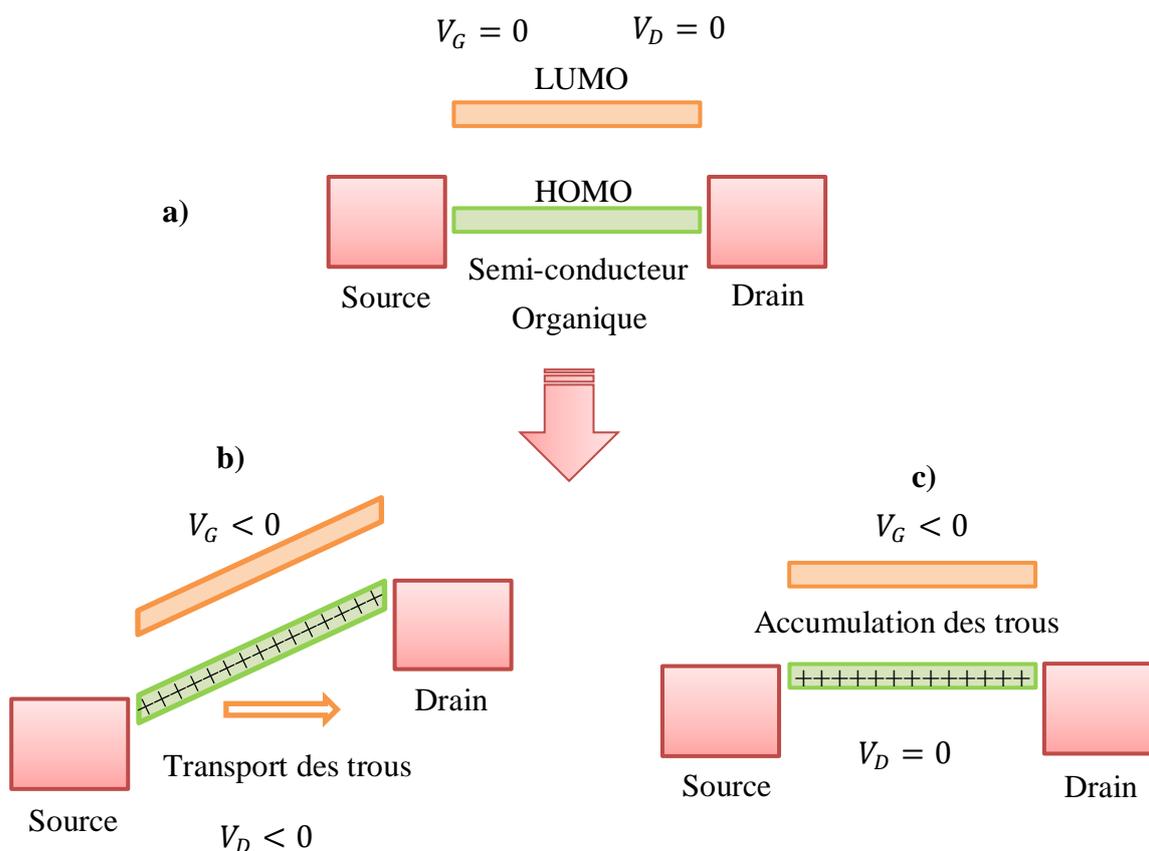


Figure II.11: (a) Diagramme de bandes idéal pour un OFET à $V_G = 0V$ et $V_D = 0V$. (b-c) montrent le principe de fonctionnement d'un FET dans le cas d'une accumulation et de transport des trous [15].

La caractéristique $I_D(V_D)$ pour différents V_G est la même que celle d'un transistor à effet de champ inorganique, Un transistor à effet de champ organique fonctionne essentiellement en accumulation des trous sous l'effet d'une tension appliquée entre la grille et la source, des porteurs provenant des contacts source et drain sont accumulés à l'interface isolant/canal.

En mode d'accumulation, nous pouvons distinguer deux plages de régime:

➤ Régime linéaire (V_D faible en valeur absolue):

$$I_D = \frac{W}{L} \mu C_i (V_G - V_T - \frac{V_D}{2}) V_D \quad (\text{II.12})$$

➤ Saturé (V_D élevé):

$$I_D = \frac{W}{2L} \mu C_i (V_G - V_T)^2 \quad (\text{II.13})$$

Où μ représentent la mobilité des porteurs, C_i la capacité par unité de surface de l'isolant de grille, et V_T la tension de seuil du transistor. Nous rappelons que I_D représente le courant qui circule dans le canal, appelé aussi courant de drain, V_D la polarisation du drain par rapport à la source, V_G la polarisation de la grille par rapport à la source, et que L et W sont les paramètres géométriques du canal (longueur et largeur respectivement) [16].

La valeur de μ peut être obtenue à partir de l'éq (II.12) pour le régime linéaire et par l'éq (II.13) pour le régime saturé. A titre d'illustration les courbes de caractéristiques I - V d'un FET organique (α - ω -dihexil-hexathiophene (DH6T)) [17] sont montrées sur la (Figure II.12).

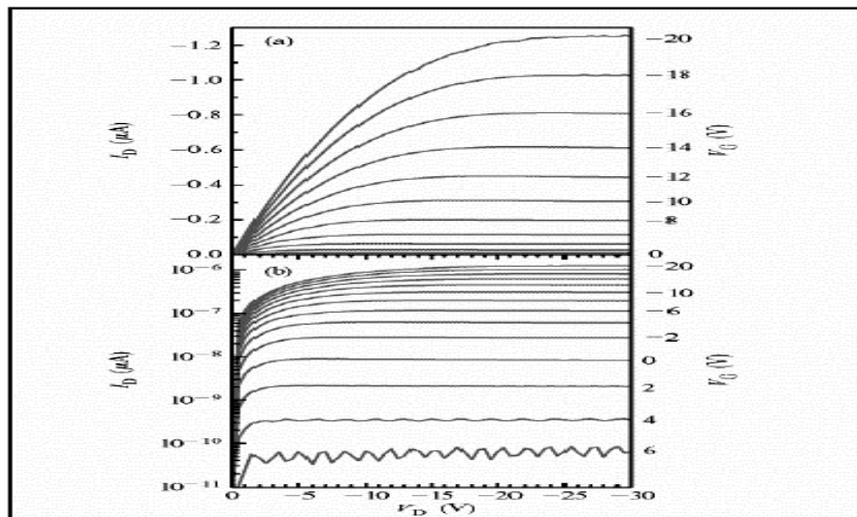


Figure II.12: Courant drain-source I_D en fonction de la tension drain-source V_D pour différentes valeurs de tension de grille V_G dans le cas du DH6T [17].

II.3.4 : Détermination de la mobilité

La mobilité des porteurs dans un transistor à effet de champ peut être évaluée de deux manières, selon le régime de fonctionnement pris en compte. Si on se place en régime linéaire, la valeur de la mobilité se détermine par l'intermédiaire de la transconductance g_m , dont la définition est rappelée par la relation (II.14).

$$g_m = \left(\frac{\partial I_D}{\partial V_G} \right)_{V_D \text{ constant}} \quad (\text{II.14})$$

Ainsi, en appliquant cette définition à la relation $I_D(V_D)$ en régime linéaire (c'est à dire qu'on se place à un V_D constant et faible, de manière à ce que le transistor fonctionne en régime linéaire), la transconductance s'écrit selon la relation (II.15), ce qui permet de remonter à la mobilité des porteurs (relation (II.16)).

$$g_m = \frac{W}{L} \mu_{lin} C_i V_D \quad (\text{Avec } V_D \text{ constant et faible}) \quad (\text{II.15})$$

$$\mu_{lin} = g_m \frac{L}{W C_i V_D} \quad (\text{II.16})$$

Pour déterminer la mobilité, il suffit simplement de tracer le graphe $I_D(V_G)$ pour un V_D constant et faible, afin d'être sûr que le transistor fonctionne en régime linéaire, puis de calculer la pente de la partie linéaire de cette courbe (g_m) (Figure II.13).

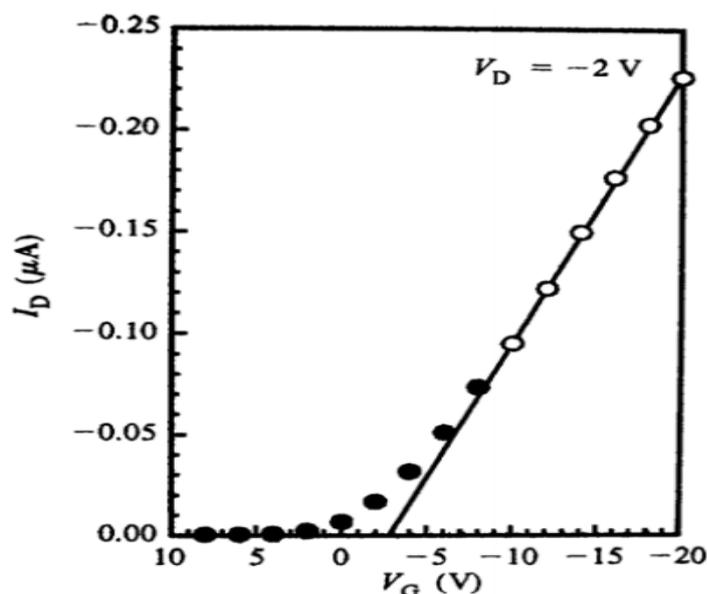


Figure II.13 : Graphes $I_D(V_D)$ permettant de déterminer la mobilité dans les transistors à effet de champ (graphes issus de [18] pour $I_D(V_D)$)

Si on se place en régime de saturation, la relation (II.13) indique que la mobilité peut être déterminée par la pente de la courbe $|I_D|^{1/2}$ en fonction de V_G (Figure II.14), selon la relation (II.17).

$$\mu_{sat} = \frac{2L}{W} \frac{1}{c_i} \left(\frac{\partial |I_D|^{1/2}}{\partial V_G} \right)_{V_D \text{ constant}}^2 \quad (\text{II.17})$$

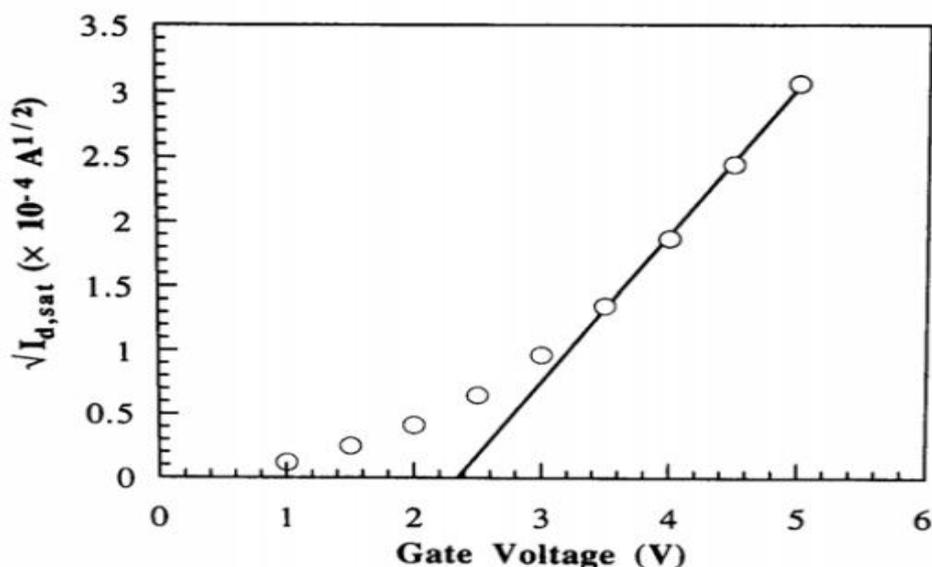


Figure II.14 : Graphes $I_D^{1/2}(V_D)$ permettant de déterminer la mobilité dans les transistors à effet de champ (graphes issus de [19] pour $I_D^{1/2}(V_D)$).

II.3.5 : Système de Mesures de transistor à effet de champ organique

L'installation pour les mesures de transistor à effet de champ est présentée sur la (Figure II.15). L'échantillon est placé dans l'installation de la caractérisation qui a été sous une pression typiquement entre, $10^{-6} - 10^{-7} \text{ mbar}$. Les contacts électriques aux électrodes sont reliés après. Deux types de mesures électriques sont effectués: les caractéristiques de transfert ($I_D - V_G$) et les caractéristiques de rendement ($I_D - V_D$).

Toutes les mesures ont été effectuées dans l'obscurité. Les données étaient commandées et enregistrées en utilisant un multimètre approprié à la caractérisation de semi-conducteur. Afin d'effectuer les mesures de la température, la table de l'échantillon a été refroidie en utilisant l'azote liquide et un contrôleur de température a été employé. Un exemple typique des caractéristiques de transfert et de rendement d'un FET de polymère est présenté sur la figure (II.16) [20].

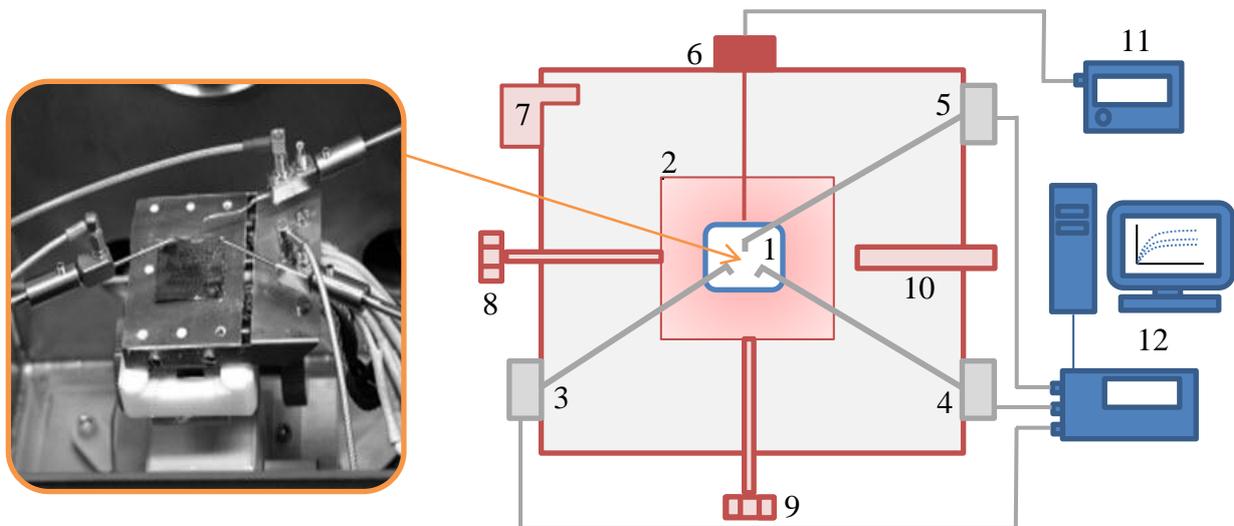


Figure II.15 : L'installation de mesure de transistor à effet de champ. Le système de mesure se compose de: (1) L'échantillon, (2) La table de l'échantillon, (3-4-5) connecteurs source, drain, grille, (6) thermocouple, (7) pompe à vide, (8.9) régulateurs de position (x,y), (10) système de refroidissement, (11) contrôleur de température, (12) un multimètre approprié de caractérisation de semi-conducteur et ordinateur.

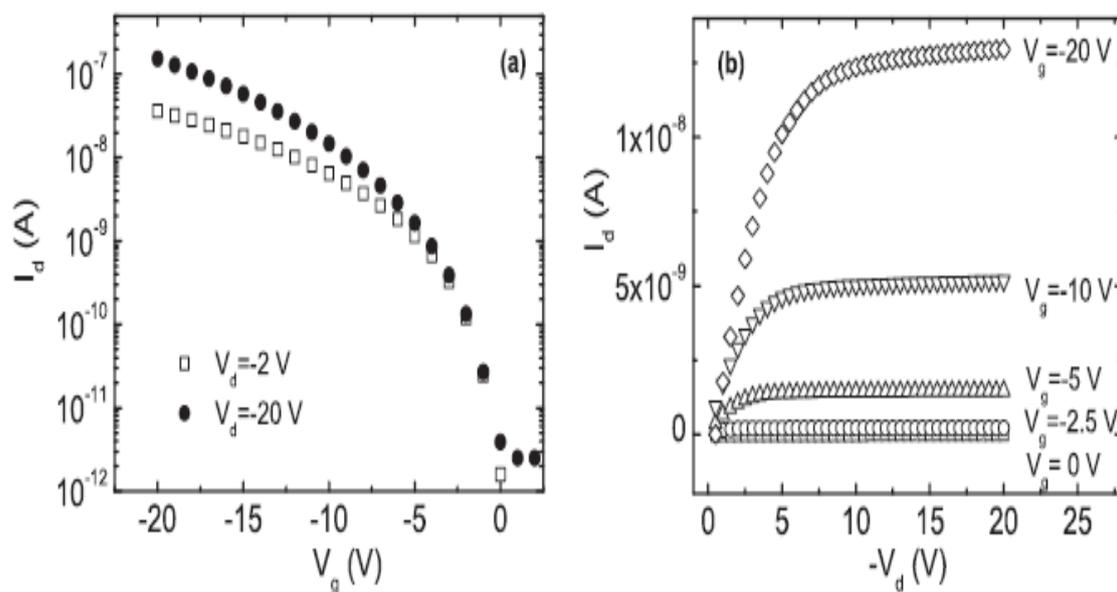


Figure II.16 : a) Les caractéristiques de transfert ($I_D - V_G$), b) les caractéristiques de rendement ($I_D - V_D$) du OFET OC_1C_{10} PPV. Pour une largeur du canal, $W = 2500\mu m$, et une longueur du canal, $L = 10\mu m$ [20]

II.4 : Les résultats expérimentaux

Le principal résultat des études expérimentales dans les couches minces à polymères conjugués et des solides organiques était l'observation de la dépendance exponentielle de la mobilité μ en fonction du champ électrique appliqué et de la température [21,22]. Phénoménologiquement cette dépendance est représentée par l'expression empirique proposée par Gill [23]:

$$\mu(T, E) = \mu_0 \exp \left[-(\Delta_0 - B\sqrt{F}) \left(\frac{1}{kT} - \frac{1}{kT_0} \right) \right] \quad (\text{II.18})$$

Où $\mu(T, F)$ est la mobilité d'entraînement en fonction de la température T , et du champ électrique E . k est la constante de Boltzmann, Δ_0 l'énergie d'activation au champ nul et B et μ_0, T_0 sont des constantes discutées en détail dans la référence [24]. Les valeurs des paramètres B et μ_0, T_0 sont déterminées à partir des mesures de TOF, et dépendent du matériau.

Dans la (Figure II.17) des mesures de mobilité pour un polymère moléculaire dopé sont tracées en fonction de T^{-1} (forme d'Arrhenius). Cette figure montre l'intersection des lignes à une température T_0 à laquelle la dépendance en F disparaît (T_0 connue sous le nom de température de compensation). Cet effet a été observé expérimentalement par Peled et Schein [25]. L'origine physique de la température de compensation T_0 n'est jusqu'à présent pas claire. Une tentative d'explication a été donnée par Peled et Schein [26]. L'origine microscopique de la température de compensation et son lien avec le désordre de position ou d'orientation et le désordre en énergie a été discutée par Soos et al. [27]. Comme montré sur la figure (II.17), la température T_0 a été observée expérimentalement [28]. Pour des températures $T > T_0$, la pente de la dépendance de la mobilité au champ est négative :

$$\frac{\partial \mu}{\partial F} < 0 \quad (\text{II.19})$$

Tandis que pour $T < T_0$ elle est positive :

$$\frac{\partial \mu}{\partial F} > 0 \quad (\text{II.20})$$

Ce dernier est le comportement le plus généralement observé, dans lequel le champ électrique abaisse la barrière de potentiel [28,29,30].

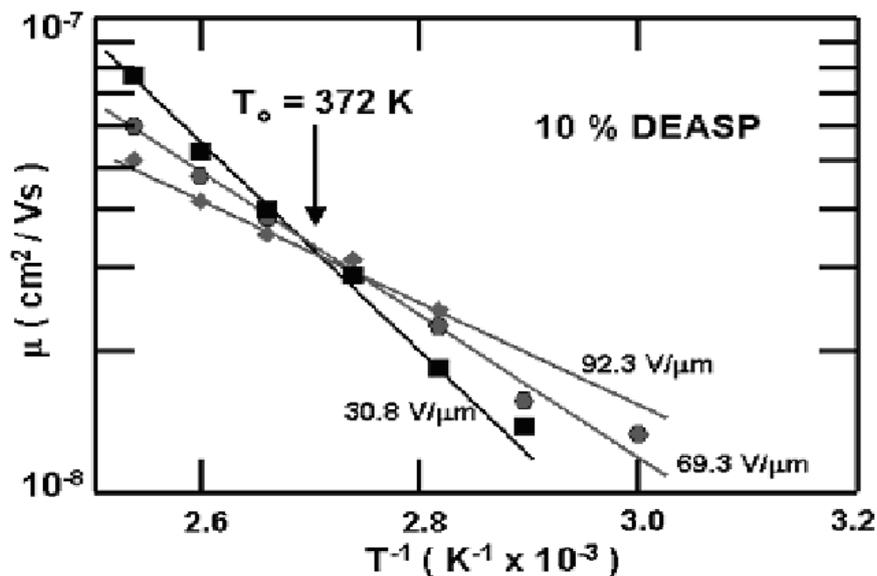


Figure II.17 : Mobilité tracée en fonction de T^{-1} .

La détermination de T_0 se fait en traçant la mobilité en fonction du champ électrique avec T^{-1} comme paramètre. Elle correspond à la température pour laquelle la dépendance en champ disparaît. La valeur obtenue sur la (Figure II.18) est $T_0 = 372 K$ [25].

La plupart des chercheurs dans ce domaine conviennent que le transport de charge dans les polymères moléculaire dopés se produit «par saut». Le porteur de charge est regardé comme fortement localisé, sautant entre les molécules dopantes. Ce modèle mène à la prévision intuitive que des champs électriques plus forts devraient augmenter la mobilité. Cependant, les expériences [25] dans lesquelles la mobilité des trous a été observé pour la première fois, diminue avec l'augmentation du champ électriques.

Pour examiner la signification physique de la dépendance de la mobilité au champ, Schein et al [28] ont obtenu des données expérimentales sur une large gamme de champ électrique, de 0.82 à 206 $V/\mu m$. Ils ont tirés les conclusions suivantes ; Sur la gamme entière, les données expérimentales sont conformes à une dépendance de champ de la forme, $\mu \propto \exp \sqrt{F}$. Une telle dépendance est prévue par la théorie de Poole-Frenkel, avec laquelle Schei *et al.*[28] ont montré un accord parfait avec cette théorie. Plusieurs objections à l'applicabilité de cette théorie aux données expérimentales ont apparu. Beaucoup d'auteurs ont précisé qu'il est difficile de supposer que la charge d'espace créée par une telle concentration des centres de coulomb peut exister dans les films de polymère et être non détectée. Schein *et al.*[28] ont précisé également que la distance au sommet de la barrière de potentielle qu'ils ont estimée pour $r_p \approx 43 \div 430 \text{ \AA}$ et

des champs typiques dans la gamme de $F \approx 10 \div 100 \text{ V}/\mu\text{m}$ est beaucoup plus grande que la distance calculée entre les molécules 10\AA pour 50% DEH : polycarbonate. Par conséquent, le trou devrait accomplir son saut dans une distance beaucoup plus courte que la distance au sommet de la barrière de potentielle déterminée par le potentiel de coulomb et le champ électrique appliqué [28]. En conclusion, l'effet de Poole-Frenkel n'explique pas l'indépendance en température et la dépendance au champ à T_0 , dont l'origine physique demeure peu claire.

La dépendance de la mobilité en température et en champ électrique déterminée par la technique de TOF est montrée dans les figures (2.18a) et (2.18b) pour les matériaux 1 et 2, respectivement. Pour les deux matériaux, la pente de la dépendance de la mobilité en champ électrique diminue avec l'augmentation de la température, et devient indépendante pour une température au environ de, 250–270 K. Pour des températures élevées et un champ électrique de l'ordre de $2 \cdot 10^5 \text{ V.cm}^{-1}$, on observe un minimum de $\log \mu(F)$. On a observé une telle dépendance dans les polymères moléculaire dopés [31] et dans les dérivés du polysilane conjugué [32].

La dépendance $\mu \propto \exp(\sqrt{F})$ suggère l'effet de Poole-Frenkel, c.-à-d., l'abaissement de la barrière de coulomb par le champ électrique appliqué [28] ou de la barrière de Schottky dû aux forces d'image. Cette expression empirique a été soumise pendant longtemps à des études théoriques et expérimentales intenses [33].

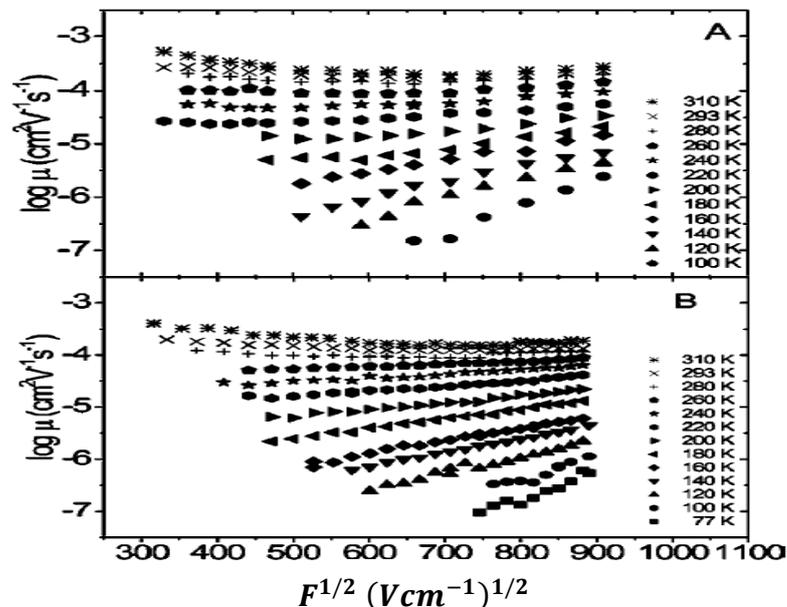


Figure II.18: La dépendance de la mobilité d'entraînement des porteurs de charge en champ électrique pour différentes températures, mesurées par la méthode de TOF; (a) matériau (1), d'épaisseur $d=3.6 \text{ mm}$ (b) matériau (2) d'épaisseur $d=4.6 \text{ mm}$ [34].

Les valeurs de la mobilité obtenues à partir de la technique de TOF, extrapolées au champ électrique nul, sont tracées en fonction de l'inverse de la température (Figure II.19) pour le matériau (1), P3HT (poly(3-hexylthiophene), sa structure chimique est montrée dans la figure (2.3.b)) qui a été purifié selon le procédé décrit dans la référence [35], et H.C. Starck GmbH. (matériau (2)) qui a été employé sans d'avantage de purification. pour les deux matériaux ils ont utilisé des échantillons de différentes épaisseur [36]. La mobilité à basse température obtenue par la technique de TOF produit des valeurs plus élevées indiquant que des porteurs plus mobiles sont sondés. Dans le papier [37], il est montré que les valeurs déterminées de la mobilité deviennent également des prévisions d'un type simple d'activation thermique de type Arrhenius $\log \mu \propto 1/T$ à plus basses températures. Les déviations à basse température observées peuvent être expliquées par une transition d'un transport non-dispersif à un transport dispersif.

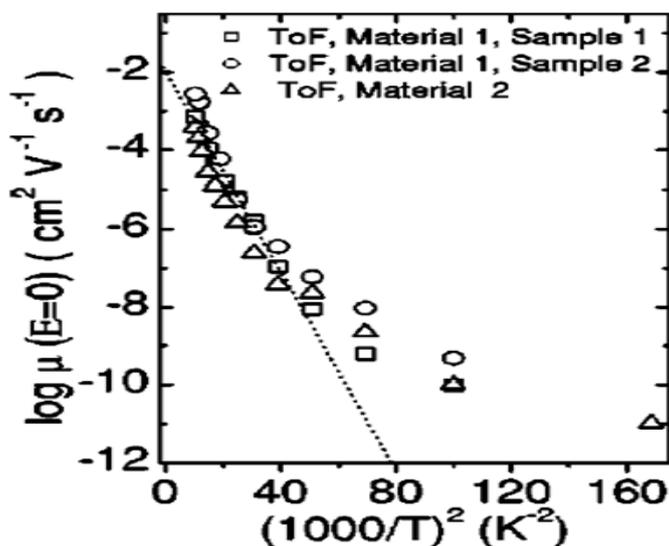


Figure II.19: La dépendance de la mobilité à la température extrapolée au champ électrique nul, déterminée par la méthode TOF pour les matériaux (1) et (2) avec des échantillons d'épaisseurs différentes [34].

Dans la (Figure II.20) le logarithme de la mobilité est tracé en fonction de l'inverse de température au champ électrique nul d'une couche mince de *poly(2-methoxy,5-(2'-ethyl-hexoxy-p-phenylene vinylene))* MEH-PPV dominé par les électrons et trou [38]. La courbe montre un comportement d'activation thermique, et nous constatons que ne pouvons pas distinguer entre la dépendance $(1/kT)$ et $(1/kT)^2$ sur un domaine de température limité [23].

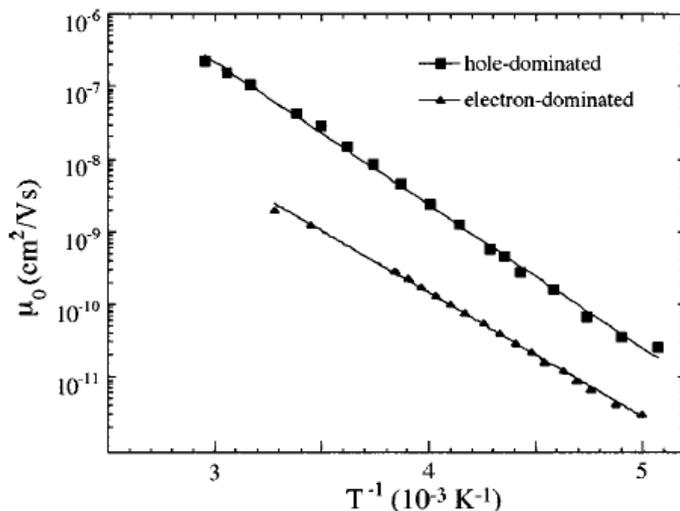


Figure II.20: La mobilité μ_0 en champ nul est tracée en fonction de la température pour les deux types de porteur, électron (carré), et trou (cercles) de MEH-PPV [39].

La (Figure II.21) montre un résultat expérimental typique pour la mobilité en fonction de la densité de porteur de charge, allant du régime de LED, avec des densités en porteurs, $p = 10^{15} - 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, au régime de FET, avec, $p = 10^{18} - 10^{19} \text{ cm}^{-3}$. Nous devons nous rendre compte qu'afin d'injecter les charges, un champ électrique doit être appliqué. Dans cette figure une dépendance au champ électrique est présentée.

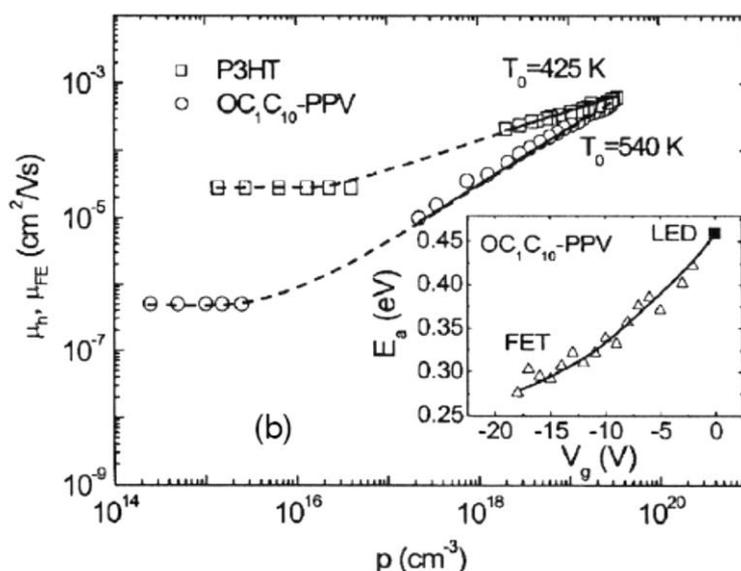


Figure II.21: Mobilité de trou en fonction de la densité de porteur de charge mesurée pour deux polymères différent dans le régime des densités typiques pour des LED et des FETs (encart discuté dans le papier original, reproduits de [40]).

II.5 : Conclusion

Il y a plusieurs méthodes employées pour la détermination de la mobilité des porteurs de charge dans les polymères conjugués comme la technique du temps de vol, l'extraction de charges en augmentant linéairement la tension (CELIV) et la méthode SCLC, Nous avons expliqué dans ce chapitre le principe de Mesures de la mobilité par méthode TOF (Times of Flights) et la caractérisation courant-tension dans transistor à effet de champ organique pour déterminer la mobilité. Dans la méthode TOF, un échantillon est pris en sandwich entre deux électrodes bombardé par l'impulsion de lumière cette dernière crée plusieurs paires électron-trou qui traverse l'échantillon dans un temps appelé temps de transit t_{tr} , les transistors à effet de champ sont utilisés pour examiner l'effet de la concentration de charges sur la mobilité. Dans ces dispositifs la concentration de charges est commandé par l'électrode de grille, et le champ appliqué est faible et ne dépend pas directement de la concentration de charges.

La dépendance de la mobilité en champ et en température dans les polymères conjugués établie à partir des mesures de TOF et décrite analytiquement par l'équation (II.18). Dans la gamme du champ électrique de $10^5 - 10^6 [V/cm]$, plusieurs polymères conjugués montre une dépendance de la mobilité en champ appliqué de type Poole-Frenkel, $(\log(\mu \approx F^{1/2}))$,

Références

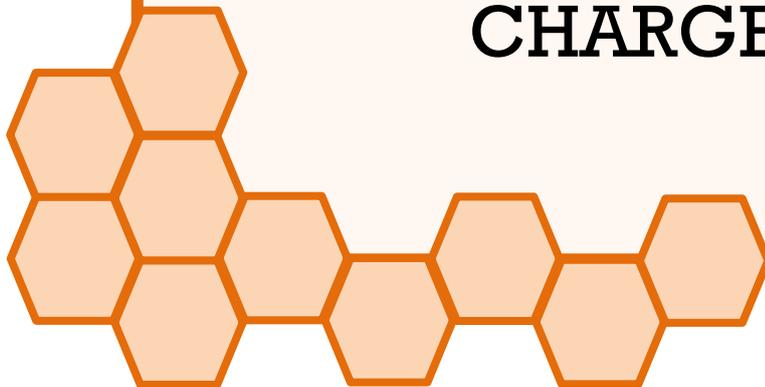
- [1] J. R. Haynes et W. Shockley, Phys. Rev, 81, 835 (1951).
- [2] R. Lawrence et A. F. Gibson, Proc. Phys. Soc., 65B, 994 (1952).
- [3] R. G. Kepler, Phys. Rev., 119, 1226 (1960).
- [4] O. H. LeBlanc, J. Chem. Phys., 33, 626 (1960).
- [5] K. Kaneto, S. S. Pandey, W. Takashima, Jpn. J. Appl. Phys. 40 (8) Part. 1, 4933 (2001).
- [6] J. Noolandi, 7th Int. Conf. Amorph. And Liquid Semiconductors, Edinburgh, P. 98, (1977).
- [7] S. Panozzo étude des propriétés électroniques de nouveaux composés organiques p13 électroluminescents HAL Id: tel-00005968 <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00005968>
- [8] J. E. Lilienfield, U. S. Patent , vol. 1745175, 1930.
- [9] G. L. P. W. Shockley, Phys. Rev. , vol. 74, p. 232, 1948.
- [10] D. Kahn et M. M. Atalla, chez IRE Solid-State Device Research Conference, Carnegie Institute of Technology, Pittsburgh, 1960.
- [11] J. Zaumseil et H. Sirringhaus, Chem. Rev., vol. 107, p. 1296, 2007.
- [12] M. C. J. M. Vissenberg, M. Matters, Phys. Rev. B 57, 12 964 (1998).
- [13] I. Kyymissis, C. D. Dimitrakopoulos, S. Purushothaman, IEEE Trans. Elec. Dev. 48 (6) 1060 (2001).
- [14] F. Garnier, F. Kouli, R. Hajlaoui, G. Horowitz, MRS Bull. p.52 (1997).
- [15] C. R. Newman, C. D. Frisbie, D. A. da Silva Filho, J.-L. Bredas, P. C. Ewbank et K. R. Mann, Chem. Mater., vol. 16, p. 4436, 2004.
- [16] G. Horowitz, In: Semiconducting Polymers: Chemistry, Physics and Engineering, ed. by G. Hadziioannou et P.F. van Hutten . Wiley-VCH, Weinheim (2000).
- [17] C. D. Dimitrakopoulos et D. J. Mascaro, idem, p. 16.
- [18] C. D. Dimitrakopoulos, D. J. Mascaro, IBM J. Res. & Dev. 45 (1) 16 (2001).
- [19] G. Horowitz, X. Z. Peng, D. Fichou, F. Garnier, Synth. Met. 51, 419 (1992).
- [20] A. Larabi thèse étude numérique de la mobilité Electronique dans polymères conjugués ch2 (2009).
- [21] L.B. Schein, Philos. Mag. B 65, 795 (1992).
- [22] M.A. Abkowitz, H. Bässler, et M. Stolka, Philos. Mag. B 63, 201(1991)
- [23] W. D. Gill, J. Appl. Phys. 43, 5033 (1972).
- [24] A. Peled, L.B. Schein, et D. Glatz, Phys. Rev. B 41, 10835 (1990).
- [25] A. Peled et L.B. Schein, Chem. Phys. Lett. 153, 422 (1988).

- [26] A. Peled et L.B. Schein, *Physica Scripta* 44, 304 (1991).
- [27] Z.G. Soos, S. Bao, J.M. Sin, et G.W. Hayden, *Chem. Phys. Lett.* 319, 631 (2000).
- [28] L. B. Schein, A. Peled, D. Glatz, *J. Appl. Phys.* 66, 686 (1989).
- [29] H. Bässler, In: *Semiconducting Polymers*, Eds.: G. Hadziioannou et P.F. van Hutten (Wiley-YCH, Weinheim, 1999).
- [30] S. Rackovsky et H. Scher, *J. Chem. Phys.* 111, 3668 (1999).
- [31] A. Peled et L. B. Schein, *Chem. Phys. Lett.* 153, 422 (1988).
- [32] I. I. Fishchuk, A. Kadashchuk, H. Bässler, et M. Abkowitz, *Phys. Rev. B* 70, 245212 (2004).
- [33] L.B. Schein, *Mol. Cryst. Liquid Cryst.* 183, 41 (1990).
- [34] A. J. Mozer , N. S. Sariciftci, A. Pivrikas, R. Österbacka, G. Juška, L. Brassat, et H. Bässler Charge carrier mobility in regioregular poly(3-hexylthiophene) probed by transient conductivity techniques: A comparative study *Phys. Rev B* 71, 035214 (2005).
- [35] M. M. Erwin, J. McBride, A. V. Kadavanich, et S. J. Rosenthal, *Thin Solid Films* 409, 198 (2002).
- [36] A. J. Mozer et N. S. Sariciftci, A. Pivrikas, R. Österbacka, G. Juška, L. Brassat, et H. Bässler *Phys. Rev B* 71, 035214 (2005).
- [37] A. J. Mozer et N. S. Sariciftci, *Chem. Phys. Lett.* 389, 438 (2004).
- [38] J. C. Scott, G. G. Malliaras, et P. J. Brock, *Appl. Phys. Lett* 74, 8 (1999).
- [39] L. Bozano et S. A. Carter J. C. Scott, G. G. Malliaras, et P. J. Brock ,Temperature- and Field-dependent electron and hole mobilities in polymer light-emitting diodes, *Appl. Phys. Lett* 74, 8 22 (1999).
- [40] C. Tanase, E.J. Meijer, P.W.M. Blom, et D.M. de Leeuw, *Phys. Rev. Lett.* 91, 216601 (2003).



CHAPITRE : III

**MODELISATION ET
SIMULATION DU
TRANSPORT DES
CHARGES**



III.1 : Introduction

Comme discuté dans le chapitre I, après la découverte de l'électroluminescence dans le polymère conjugué PPV [1] et ses dérivés, beaucoup d'attention a été donnée à l'étude de l'optoélectronique et aux propriétés du transport électronique. La compréhension des phénomènes de transport de porteurs de charge dans ces matériaux est d'une importance cruciale pour concevoir et synthétiser de meilleurs matériaux et améliorer les performances des dispositifs électroniques. Un des paramètres les plus importants dans le domaine du transport électronique est la mobilité des porteurs de charge.

L'observation expérimentale montre que la mobilité des porteurs de charge dans les matériaux semi-conducteurs organique est de l'ordre de $10^{-12} - 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{V.s}$ pour les diodes électroluminescentes à base de polymères (OLED) et $10^{-8} - 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{V.s}$ pour les transistors à effet de champ à base de polymère (OFET). Ces ordres de grandeur sont inférieurs par rapport la mobilité des porteurs de charge dans les cristaux semi-conducteurs inorganiques purs tels que le silicium ou le germanium est de l'ordre de $10^{-1} \text{ cm}^2/\text{V.s}$ [2]. Afin d'expliquer le transport des porteurs de charge dans les semi-conducteurs polymères désordonnés qui justifierait de telle faible valeur, une recherche intense a été effectuée au deux dernières décennies. Plusieurs modèles ont été proposés, montrant une bonne concordance avec les mesures expérimentales pour quelques polymères conjugués, mais aucune solution complète n'est disponible à cause de la diversité et de la complexité de ces systèmes.

Le but principal de ce chapitre est d'étudier numériquement la mobilité sous différentes conditions, en particulier la dépendance de la mobilité au champ électrique et en température pour une densité d'états gaussienne. La structure de ce chapitre est la suivante : on commence par l'explication du mécanisme de transport de charge par saut (hopping) dans les systèmes organiques désordonnés et description du modèle de transport et les hypothèses considérées. On présentera ensuite la méthode numérique (Monté Carlo) pour le calcul de la mobilité pour une densité d'états gaussienne. Et en fin nous étudions l'influence des paramètres extrinsèques comme la température et le champ électrique sur la mobilité pour la concentration électronique très faible.

III.2 : Transport par sauts (hopping)

Nous avons vu dans la section précédente, que les polymères conjugués se caractérisent par la délocalisation de l'électron π le long de la chaîne de polymère. C'est exactement la raison pour laquelle les polymères conjugués ont été considérés au début, comme des semi-conducteurs unidimensionnels idéals.

Mais il est bien évident que les polymères conjugués aient une nature désordonnée (comme discuté dans chapitre I) et que le désordre joue un rôle très important dans le transport de charge. Ces systèmes n'ont aucune symétrie de translation et ceci cause la formation des états localisés dans le gap entre la bande de valence (HOMO) et la bande de conduction (LUMO). Le transport de charges s'effectue par des sauts entre états localisés (effet tunnel assisté par phonon (hopping)). En ce qui concerne, l'effet tunnel, il est accentué par la présence des vibrations du réseau : les phonons (quanta d'énergie thermique). Les porteurs peuvent surmonter les barrières ou les différences d'énergie entre les sites en absorbant un phonon (ou des phonons multiples), ce qui justifie le nom attribué à ce mécanisme "Conduction par sauts ou Hopping ". Comme les vibrations du réseau augmentent avec la température, le hopping est favorisé par la présence de phonons, contrairement au transport par bandes. Ce mécanisme a été à l'origine proposé par Mott [3] et Conwell [4] dans le but d'expliquer la dépendance de la conductivité DC en température, observée dans les semi-conducteurs cristallins compensés. Plus tard, le formalisme a été appliqué au cas des semi-conducteurs amorphes [5].

Dans le chapitre I, nous avons vu que la nature amorphe des polymères conjugués conduit à une localisation de presque tous les états. Les porteurs de charge dans ces systèmes qui contiennent seulement un seul type de porteur (des trous ou des électrons), peuvent faire deux actions possibles : le transfert entre les états proches voisins, ou à distances variables. La première hypothèse correspond à la relaxation d'énergie intra-site qui est beaucoup plus rapide que le transfert inter-site. Ce processus de relaxation-transfert des porteurs de charge est défini comme le taux de transfert. La deuxième hypothèse correspond au bilan détaillé, qui se traduit par le fait qu'à l'équilibre thermique, et en l'absence de champ extérieur, deux sites proches voisins quelconques ont un taux de transfert nul. Cette hypothèse conduit à des taux de transfert [6], équivalant à la fonction de distribution des particules considérées. Par exemple, pour des fermions qui n'interagissent pas on a la fonction de distribution de Fermi-Dirac :

$$f(E_i, \eta) = 1/[1 + S^{-1} \exp(\beta(E_i - \eta))] \quad (\text{III.1})$$

Où E_i est le niveau d'énergie de l'état i , η est le potentiel chimique, $\beta = 1/kT$, et S est le facteur de dégénérescence. Par exemple, si nous avons seulement un état par site, avec le facteur de dégénérescence $S = 2$ (comme un état libre de fermions avec un spin $1/2$), nous obtenons exactement la fonction de distribution de Fermi-Dirac. Il faut noter que la détermination de la fonction de distribution est basée sur le principe d'exclusion, dû à la forte répulsion Coulombienne entre deux charges au même site. En appliquant la condition du bilan détaillé qui conduit à l'égalité des courants entre les sites i et j ($I_{i \rightarrow j} = I_{j \rightarrow i}$).

$$f(E_i)[1 - f(E_j)]w_{ij} = f(E_j)[1 - f(E_i)]w_{ji} \quad (\text{III.2})$$

Où w_{ij} est le taux de transfert entre le site i au site j .

La condition du bilan détaillé peut être exprimé plus facilement par :

$$\frac{w_{ij}}{w_{ji}} = \exp[-\beta(E_j - E_i)] \quad (\text{III.3})$$

Où, w_{ij} est le taux de transfert entre le site j et le site i .

Dans ce mécanisme de transport, les porteurs de charge sautent d'un site occupé vers un site vacant par effet tunnel assisté par phonon. Par conséquent, le taux de transfert dépend de la fréquence des phonons, ν_0 , de la probabilité d'effet tunnel, et de la probabilité d'absorber un phonon. L'expression des taux de transfert est donc donnée par :

$$w_{ij} = \nu_0 \exp(-2\alpha R_{ij}) \begin{cases} \exp[-\beta(E_j - E_i)] & \text{si } E_j > E_i \\ 1 & \text{si } E_j \leq E_i \end{cases} \quad (\text{III.4})$$

ν_0 , est la fréquence des phonons, R_{ij} est la distance entre les états localisés. $\exp(-2\alpha R_{ij})$, est la probabilité d'effet tunnel, avec α l'inverse de la longueur de localisation.

La queue de l'enveloppe de la fonction d'onde est la partie importante qui détermine le chevauchement. La structure interne de la fonction d'onde ne joue pas un rôle crucial dans le processus de saut. Les queues peuvent être décrites par une fonction exponentielle avec une bonne approximation (Figure III.1).

On note que le facteur qui représente la probabilité de trouver un phonon n'est pas pris en compte dans ce formalisme. D'autre part, nous supposons que toutes les fréquences des phonons sont équiprobables et aucune fréquence associée aux vibrations moléculaires n'est privilégiée. Le facteur, $\exp[-\beta(E_j - E_i)]$ est le facteur de Boltzmann (la probabilité d'absorber un phonon). De ce fait, l'expression (III.4) subdivise le taux de transfert en deux facteurs principaux : le facteur d'effet tunnel qui est représenté par une fonction spatiale (dépend du désordre en position) et le

facteur de Boltzmann qui est représenté par une fonction énergétique (dépend du désordre en énergie).

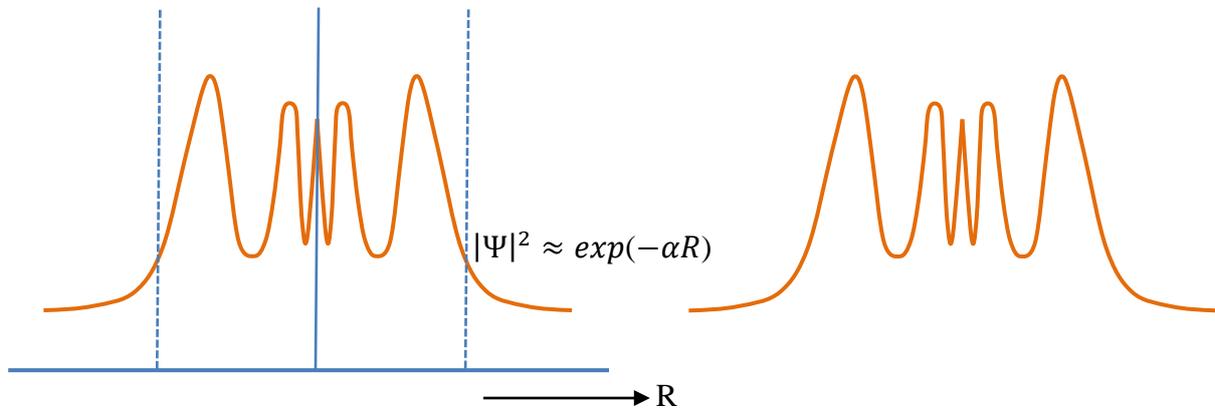


Figure III.1 : Visualisation du chevauchement de la fonction d'onde. À partir des lignes pointillées verticale, la queue exponentielle commence, et c'est cette queue qui recouvre avec la queue d'une fonction d'onde localisée sur un autre site voisin.

Le recouvrement permet aux électrons de passer par effet tunnel d'un site à l'autre. En ce qui concerne, le processus de saut, la partie de la fonction d'onde située dans la région délimitée par les lignes pointillées ne joue pas un rôle important. Ce mécanisme de conduction par saut a été utilisé pour la première fois par Kasuya et Koide (1958) [7] dans le but d'étudier la conductivité électronique dans les systèmes désordonnés, ensuite par Miller et Abrahams (1960) [8] qui trouvent pour la conductivité dans les semi-conducteurs dopés, à basse concentration, la forme :

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{1}{kT}\right) \quad \text{(III.5)}$$

Cette forme est caractéristique des sauts entre plus proches voisins [9].

III.2.1: Saut à distance variable (VRH)

Le saut à distance variable VRH (traduire : Variable range hopping) est une théorie en physique de la matière condensée qui décrit le mécanisme de conduction électrique que l'on observe dans les systèmes désordonnés, ou systèmes amorphes. Selon Nevill Mott, l'auteur de la théorie variable range hopping (VRH) établie en 1968-1969 [10].

Mott était le premier qui a montré qu'à basses températures le saut le plus probable ne serait pas entre les plus proches voisins [3]. L'électron peut sauter sur des sites plus proches du point de vue énergétique et plus loin du point de vue spatial que son plus proche voisin (Figure III.2). L'hypothèse de base est que le transport par saut a lieu à travers les états localisés au

voisinage du niveau de Fermi, avec une fonction de distribution $N(E)$ (La densité d'états (DOS)).

Nous pouvons considérer deux cas limites :

- Si $\beta(E_j - E_i) \ll 1$ pour toutes les paires d'énergies, le taux de transition (III.4) est limité par le terme $\exp(-2\alpha R_{ij})$ et les transitions se produisent seulement entre les plus proches voisins, donnant comme résultat un transport thermiquement activé.
- Si $\beta(E_j - E_i) \gg 1$ pour toutes les paires d'énergies, les transitions se produiront entre les sites avec une combinaison optimale de $(|R_{ij}|, |E_j - E_i|)$. C'est la situation appelée "sauts à distance variable (variable range hopping VRH).

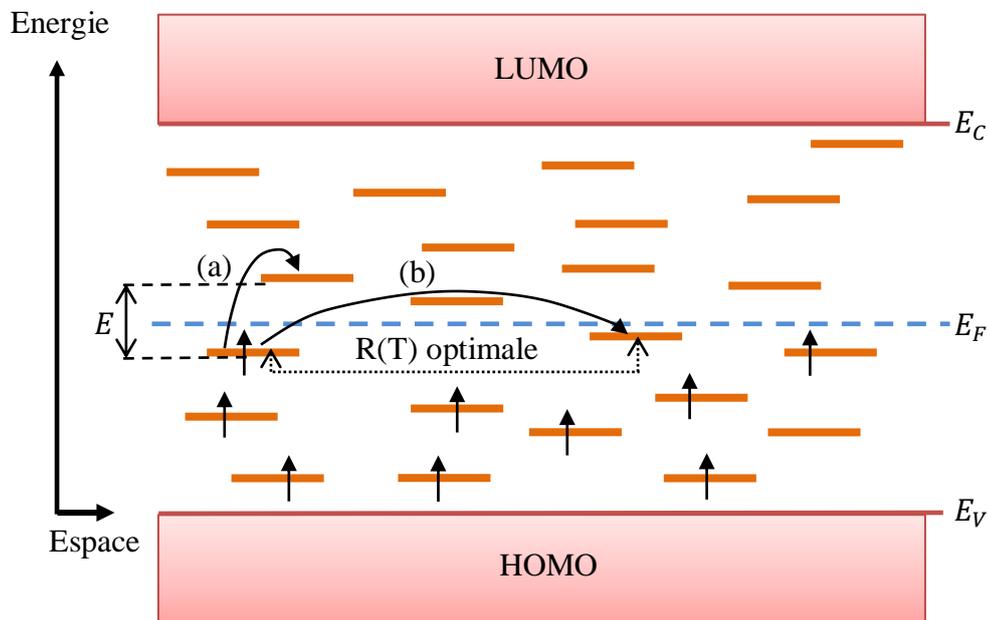


Figure III.2 : Conduction par saut entre les plus proches voisins (a) et conduction par saut à distance variable (b).

Nous trouvons la distance optimale par l'équation suivant :

$$R = \left(\frac{\beta d}{\alpha V_d N(E_F)} \right)^{1/(d+1)} \quad (\text{III.6})$$

V_d , est le facteur de proportionnalité d'un volume de sphère de rayon dans l'espace euclidien de dimension d .

On trouve la conductivité dans ce cas par cette relation :

$$\sigma = \sigma_0 \exp \left[- \left(\frac{T_0}{T} \right) \right]^{1/(d+1)} \quad (\text{III.7})$$

Avec, T_0 est appelée la température de Mott et dépend de principalement de la longueur de localisation des porteurs de charges (électrons ou trous).

III.2.2 : Le saut de Miller-Abrahams

A basse température et pour des différences d'énergie telles que $\Delta E \ll \hbar\omega_0$ la formule de saut devient :

$$w_{ij} = v_0 \exp(-2\alpha R_{ij}) \begin{cases} \exp[-\beta(\Delta E)] & \text{si } \Delta E > 0 \\ 1 & \text{si } \Delta E \leq 0 \end{cases} \quad (\text{III.8})$$

Où v_0 est une fréquence d'essai et le premier terme exponentiel est dû au recouvrement des fonctions d'ondes de l'électron entre les deux sites. La formule de saut ainsi obtenue a été utilisée pour la première fois par Miller et Abrahams [8], dont elle porte les noms, pour l'étude du transport de charge par les dopants peu profonds dans les semi-conducteurs inorganiques. L'approximation à la base de cette formule ($\Delta E \ll \hbar\omega_0$) implique une dispersion des phonons comparable à un mode acoustique, Selon la relation (III.8) le saut vers un état de plus basse énergie est indépendant de ($\Delta E = E_j - E_i$). Par conséquent, les sauts sont asymétriques contrairement aux sauts symétriques des petits polarons, Ce modèle ne tient pas compte de l'effet polaronique (la déformation induite par les porteurs de charge sur un site).

III.2.3 : Mobilité de saut (Hopping mobility)

Dans les systèmes désordonnés la mobilité peut être calculée à partir la formule de saut données par la relation (III.8) qui vérifie le principe statistique du bilan détaillé (Eq (III.3)), à savoir que le rapport des taux de saut est pondéré par le facteur de Boltzmann voir (Figure III.3).

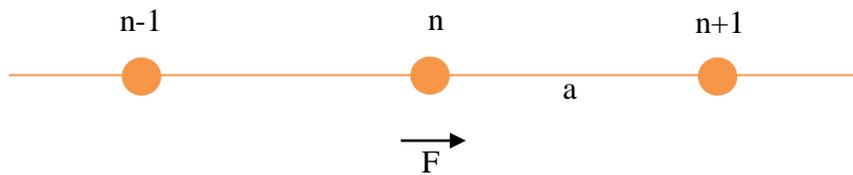


Figure III.3: Saut le long d'une chaîne linéaire en présence d'un champ électrique F . La séparation entre sites est a , et E_i est l'énergie de l'état i .

$$\frac{w_{n+1,n}}{w_{n,n+1}} = \exp[-\beta(E_{n+1} - E_n - aqF)] \quad (\text{III.9})$$

$$\frac{w_{n-1,n}}{w_{n,n-1}} = \exp[-\beta(E_{n-1} - E_n + aqF)] \quad (\text{III.10})$$

Si l'on tient compte uniquement des sauts entre premiers voisins, la fréquence de saut est reliée à la mobilité par la relation [11].

$$\mu(F, T) = \frac{a^2 q}{kT} w(F, T) \frac{\sinh(Fqa/2kT)}{(Fqa/2kT)} \quad (\text{III.11})$$

Ainsi, pour les sauts de Miller-Abrahams la mobilité décroît quand le champ électrique appliqué augmente et déterminer par relation suivant :

$$\mu = \mu_0 \left[\frac{1 - \exp(-Fqa/2kT)}{Fqa/2kT} \right] \quad (\text{III.12})$$

III.3 : Modèle du désordre Gaussien

Un polymère semi-conducteur n'est jamais parfaitement conjugué. Il subit des courbures, des ruptures de chaînes, peut présenter des défauts chimiques... Il existe alors dans le matériau une variation aléatoire des sites d'énergie. Par conséquent, les sites de transport sont localisés et possèdent une distribution énergétique aléatoire, généralement gaussienne.

En 1993 Bässler propose un modèle du désordre Gaussien (GDM : Gaussian Disorder Model) qui a connu un grand succès dans la compréhension et l'origine du transport de charge dans les systèmes organiques désordonnés [12], Ce modèle suppose que le couplage électron-phonon est suffisamment faible pour négliger l'effet polaronique. Pour calculer la probabilité de sauts, il exploite le modèle Miller-Abrahams (eq (III.8)). Il tient compte du désordre non-diagonal ou spatial (dû aux fluctuations sur la distance entre les sites) et du désordre diagonal ou énergétique (dû aux fluctuations sur l'énergie des sites) présents au sein du matériau.

La distribution de l'énergie des états localisés (Figure III.4) peut être approximée par une fonction Gaussienne donnée par :

$$g(E) = \frac{N_t}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp\left(-\frac{(E-E_0)^2}{2\sigma^2}\right) \quad (\text{III.13})$$

Où N_t est la densité des molécules E l'énergie de l'état, E_0 le centre de la gaussienne, σ la variance de la distribution qu'on utilise généralement pour quantifier l'amplitude du désordre

Le choix de cette forme particulière pour la densité d'états (DOS) est dicté par les observations expérimentales qui montrent que les bandes d'absorption et de fluorescence dans les matériaux organiques désordonnés sont de forme Gaussienne [13].

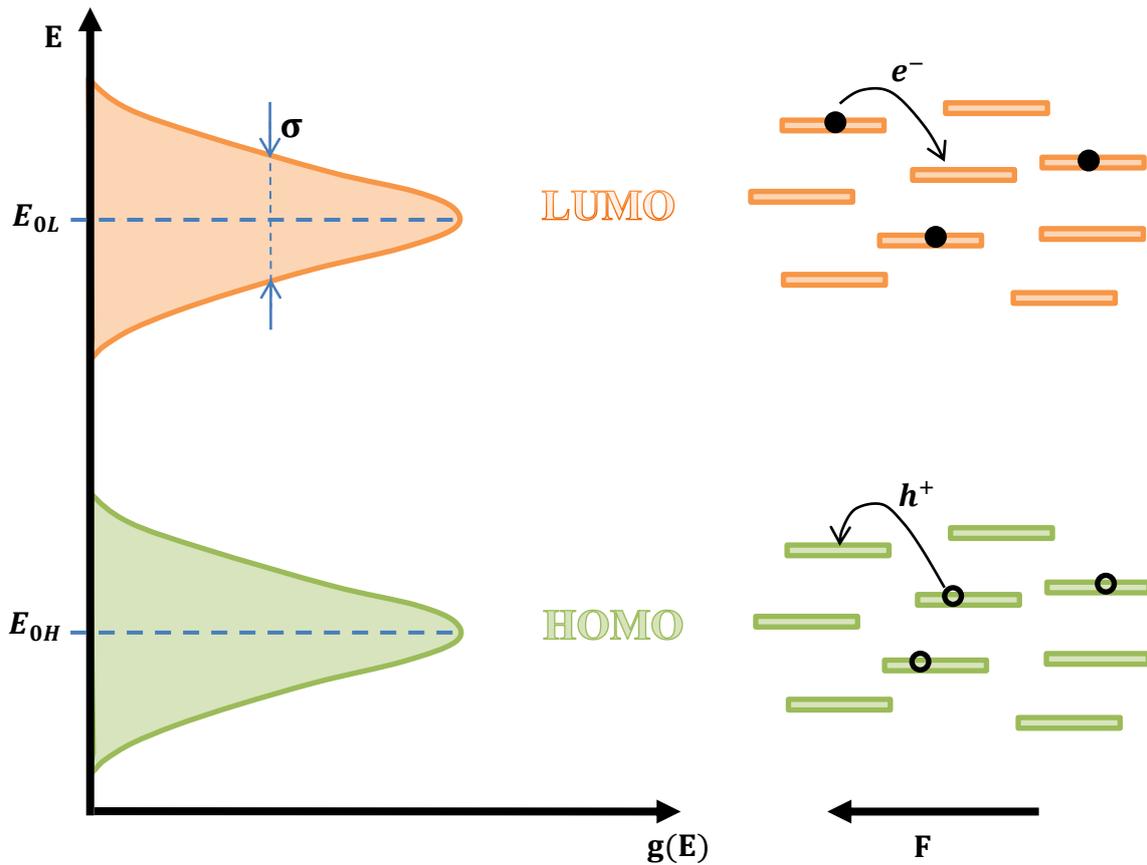


Figure III.4 : Densité d'états Gaussienne du LUMO et du HOMO d'un matériau organique désordonné (à gauche) et du mécanisme de transport par saut (à droite).

Bässler a dû recourir à des méthodes de simulations de type Monte Carlo [12] pour modéliser le transport de charge dans un désordre gaussien. Il aboutit à une mobilité des porteurs de charge qui dépend aussi bien de la température que du champ électrique. L'expression empirique obtenue par ajustement de courbes issues de la modélisation numérique est donnée par :

$$\mu_{GDM} = \mu_0 \exp \left[- \left(\frac{2\sigma}{3kT} \right)^2 \right] \times \begin{cases} \exp \left[C \left(\left(\frac{\sigma}{kT} \right)^2 - \Sigma^2 \right) \sqrt{F} \right] & \text{pour } \Sigma \leq 1.5 \\ \exp \left[C \left(\left(\frac{\sigma}{kT} \right)^2 - 2.5 \right) \sqrt{F} \right] & \text{pour } \Sigma \geq 1.5 \end{cases} \quad (\text{III.14})$$

Où μ_0 ($\mu_0 \approx 10^{-6} - 10^{-5} \text{ m}^2/\text{Vs}$) est la mobilité à haute température ($T \rightarrow \infty$) et un champ nul

C est une constante qui dépend de la distance entre les sites, Σ est le paramètre de désordre en position.

Dans ce formalisme la dépendance de la mobilité en température et en champ électrique est liée aux deux paramètres principaux, le désordre en énergie et le désordre de position. Le paramètre de désordre énergétique est lié à la largeur de la distribution Gaussienne, et il est principalement responsable de la dépendance de la mobilité en température. Le désordre en position, est dû aux fluctuations ou variations de la distance entre les sites. En l'absence du désordre en position et dans l'état du quasi-équilibre, la dépendance de la mobilité en température ne suit pas le comportement d'Arrhenius mais suit la loi :

$$\mu(T) = \mu_0 \exp \left[- \left(\frac{2\sigma}{3kT} \right)^2 \right] \quad (\text{III.15})$$

Ce modèle prévoit une dépendance en champ similaire à l'Eq. (III.15) uniquement sur un intervalle restreint de F et seulement pour des champs importants ($F > 10^5 V/cm$). Expérimentalement la loi de Poole-Frenkel est valable pour des champs plus faibles.

III.4 : Effet Poole-Frenkel

L'effet Poole-Frenkel est l'ionisation thermique assisté par le champ électrique d'un porteur de charge négative à partir d'un puits de potentiel Coulombien a proposé en 1938 [14], Ce dernier mécanisme est généralement associé à un piège chargé positivement et conduit à une expression reliant le champ électrique à la mobilité de la forme :

$$\mu(T, F) = \mu_0 \exp \left[- \frac{\beta_{PF} \sqrt{F}}{kT} \right] \quad (\text{III.16})$$

Où β_{PF} est une constante. Cette dépendance est due à la réduction par le champ électrique de la barrière d'échappement de l'électron (Figure III.5).

En effet, on peut considérer que les porteurs de charge sont aidés par le champ électrique pour s'échapper des sites qui ont des énergies situées dans la queue de la distribution. Dans les polymères conjugués l'énergie d'ionisation est remplacée dans cette situation par l'énergie d'activation, elle-même intimement liée à l'amplitude du désordre énergétique Gaussien. L'énergie d'activation d'un électron est abaissée de eFr dans la direction du champ.

Le temps d'échappement est réduit par le facteur, $\exp(-eFa/kT)$. Ainsi la mobilité qui est inversement proportionnelle au temps d'échappement $\mu \propto \exp(eFa/kT)$; va refléter cette réduction qui sera d'une longueur caractéristique r_c .

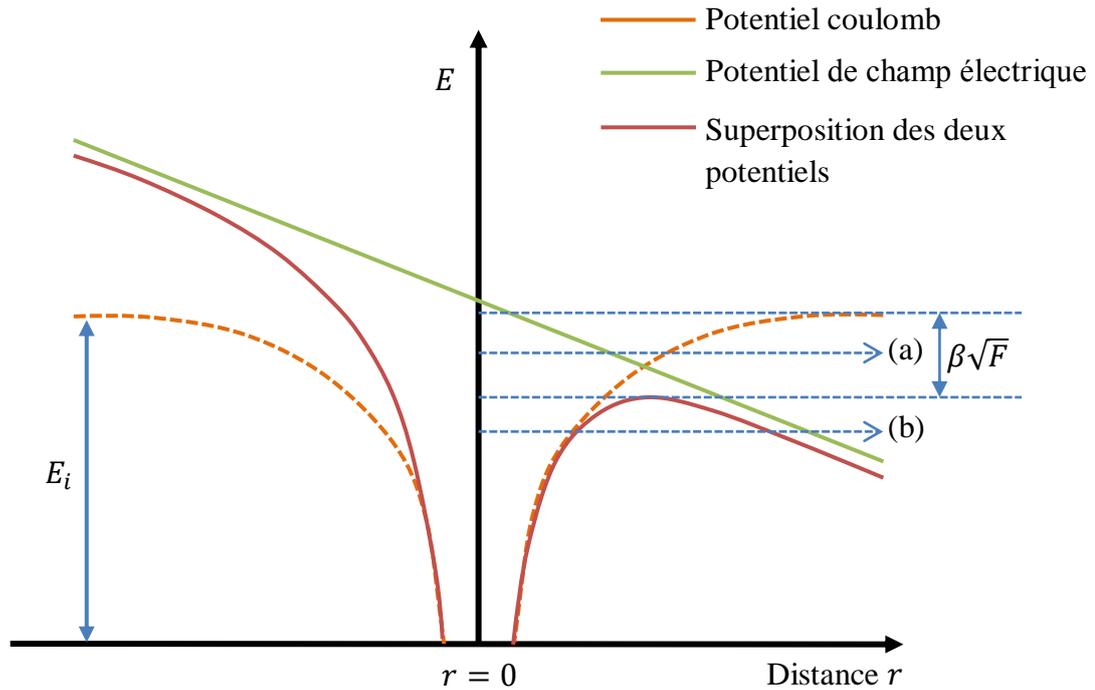


Figure III.5: Réduction de l'énergie d'ionisation dans la direction du champ de la quantité, $\beta\sqrt{F}$. L'émission de l'électron peut se faire au-dessus de la barrière réduite (a), ou par effet tunnel (b). E_i est la hauteur de la barrière de potentiel de l'électron.

Dans le cas du désordre non-corrélé, r_c est tout simplement la distance inter-sites a . Ce qui donne une mobilité $\mu \propto \exp(eFa/kT)$ dont le logarithme dépend linéairement de E . Cependant, avec le désordre corrélé, la largeur caractéristique d'un piège est déterminée par la compétition entre; la profondeur du piège, sa largeur, ainsi que l'effet de réduction du champ électrique. Ceci conduit à une largeur r_c dépendante du champ appliqué. Pour des corrélations spatiales décroissantes comme, $1/r$ [15] on a :

$$r_c = a \left(\frac{\sigma^2}{2eFakT} \right)^{1/2} \quad (\text{III.17})$$

La mobilité dans ce cas suit une loi en \sqrt{F} . Il faut noter cependant que cette dépendance découle essentiellement de la forme particulière du potentiel Coulombien [16].

III.5 : Le modèle de transport (polymère conjugué)

Le transport de charges au sein des matériaux semi-conducteurs organiques (polymère conjugué) est facilité par la présence des unités de conjugaison. Cependant, d'un point de vue microscopique, le transport est principalement contrôlé par le transfert des charges entre ces unités de conjugaison, pouvant être vues comme des sites localisés. Les niveaux LUMO (ou HOMO) de ces différents sites sont distribués selon une gaussienne dans l'espace des énergies, mais ces mêmes sites sont par ailleurs répartis aléatoirement dans le matériau.

Un matériau semi-conducteur organique est caractérisé par une mobilité pouvant dépendre de manière plus ou moins complexe de paramètres extérieurs. Néanmoins, c'est principalement le mécanisme de transport microscopique (par sauts) qui explique les différences importantes observées dans l'ordre de grandeur des mobilités entre les semi-conducteurs organiques et inorganiques.

Pour expliquer le mécanisme de conduction dans les semi-conducteurs organique et particulièrement les polymères conjugués, Nous utilisons le modèle de transport dans un polymère conjugué est présentée sur la (Figure III.6). Les longues chaînes de polymères (les lignes courbées dans (Figure III.6.a) sont dans une structure amorphe «pile de spaghetti ». En raison du désordre structural, Avec certaines régions de structure cristallisé (les parties vertes dans la (Figure III.6.a) la conjugaison entre les liaisons π est rompue, et des segments conjugués sont formés (les ovales dans la Figure III.6.c).

Le transport de charges le long des segments conjugués est rapide, par contre les taux de transition entre les segments sont faibles, car l'espacement entre les segments constitue une barrière de potentiel (il pourrait également être rempli par des groupes électroniquement inertes du polymère, ou vide). Une section transversale typique de la distribution des énergies de segments conjugués suivant une ligne est présentée dans (Figure III.6.d)). Les différents sites (les segments conjugués) diffèrent dans leurs niveaux d'énergies à cause de la variation de taille et de leurs conditions environnementales, comme la distribution de dipôle à proximité des sites, On estime que la taille typique des segments conjugués est de l'ordre $\sim 1 \text{ nm}$, et la distance typique entre les segments est supposée constante. On estime que l'énergie de répulsion Coulombienne entre deux porteurs de charges (négatifs ou positifs) est plus grande que 1 eV ($q^2/\varepsilon |R_{ij}| \approx 2.5 \text{ eV}$), où on a supposé que la valeur typique du coefficient diélectrique des polymères est $\varepsilon = 4\varepsilon_0$, et la taille de segment est de 2 nm .

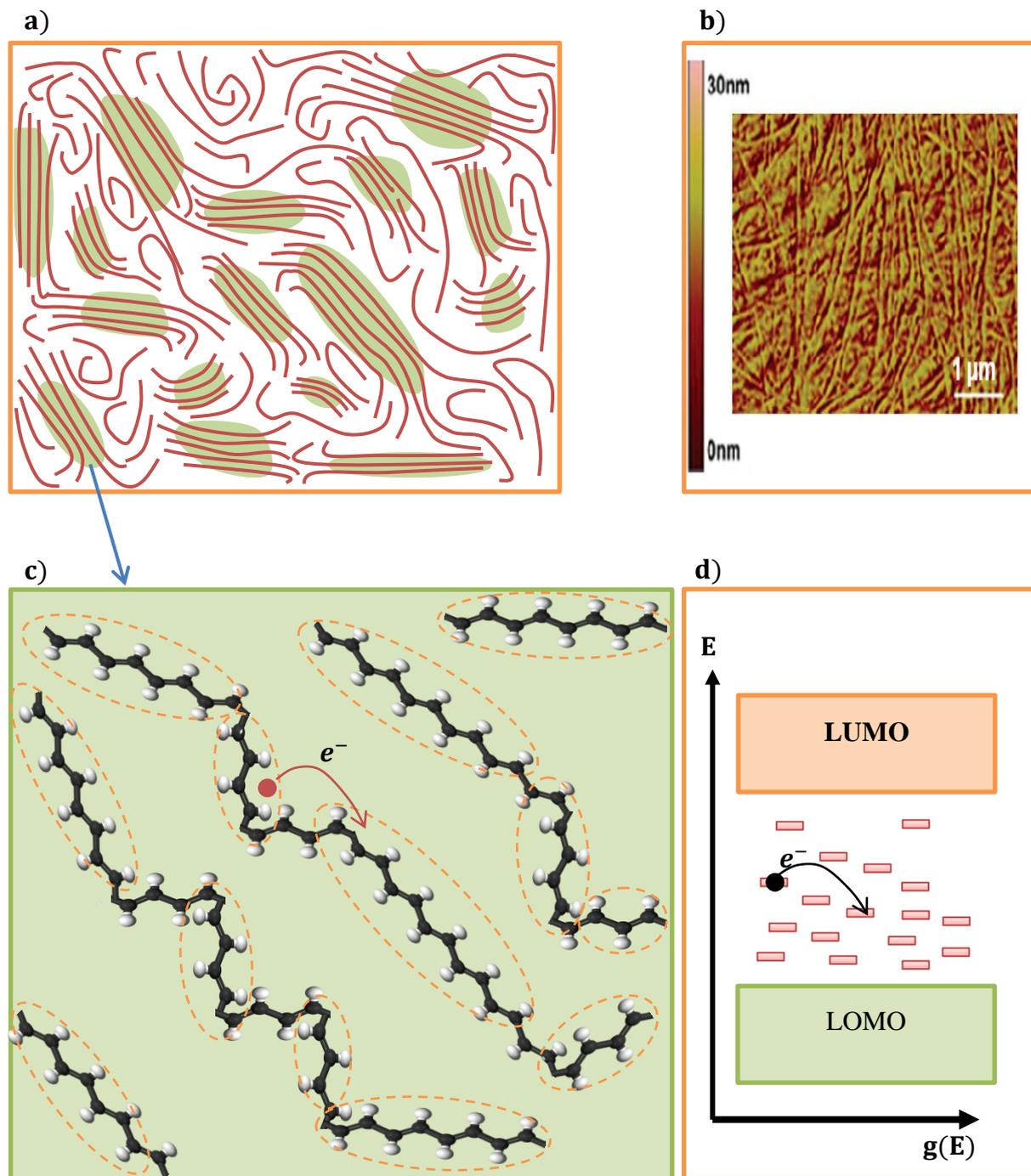


Figure III.6 : Une présentation schématique des chaînes de polymères, b)- image de couche minces de polymère conjugué (thin film pBTTT préparés par méthode de dip-coating avec bon alignement [17]), (c-d) présentation schématique des sites électroniques dans un polymère conjugué. (c) distribution en position et (d) distribution en énergie.

Le modèle de transport que nous employons dans notre travail contient quelque conditions pour simplification et sont récapitulées ci-dessous :

- Le champ électrique équivalent qui induira une chute de tension est plus grand que 10^7 V/cm . Tant que le champ électrique ne dépasse pas cette limite .
- Nous considérons un réseau de sites désordonnés discret lié à l'ensemble des segments conjugués, sur lesquels on peut avoir des marches aléatoires.
- Nous définissons une configuration de sites comme un ensemble de sites ayant des positions et des énergies données.
- On prendra un état par site c.-à-d., un seul électron par site (principe d'exclusion de Pauli).
- Nous supposons que les énergies et les positions initiales des sites sont préalablement déterminées, et ne changent pas dans le temps (directement, ou indirectement par le changement des conditions, internes comme la concentration, ou externes comme le champ et la température.
- Pour la simplicité nous supposons que le taux de transition d'un site occupé vers un site inoccupé dépend seulement des énergies et des positions de ces sites et des paramètres extrinsèques comme, (la température et le champ électrique...).
- En supposant des sauts non cohérents et en tenant compte du principe d'exclusion.

Les conditions présentées ci-dessus définissent un problème de marche aléatoire sur un réseau régulier discret, pour résoudre ce problème en utilisant la méthode de simulation de Monte Carlo.

III.6 Simulation microscopique : Monte Carlo

III.6.1 La méthode de Monte Carlo :

La méthode de Monte Carlo offre des solutions approximatives à des problèmes mathématiques variés en générant, par ordinateur, des tirages statistiques. La méthode s'applique à des problèmes déterministes ainsi qu'à ceux possédant des structures probabilistes. Le nom de Monte Carlo fait référence à la ville de la principauté de Monaco célèbre par ses casinos. En effet l'élément essentiel des jeux de la chance dans ce genre d'établissement est la roulette qui n'est rien d'autre qu'un générateur de nombres aléatoires a été inventé en 1947 par Nicholas Metropolis [18], et publié pour la première fois en 1949 dans un article coécrit avec Stanislaw Ulam [19].

La première utilisation de la méthode Monte Carlo dans la recherche scientifique remonte au projet Manhattan pour simuler la diffusion des neutrons dans le matériau fissile [20].

III.6.2 : Algorithme (Le Monte Carlo Cinétique)

L'utilisation des codes Monte Carlo à une particule pour l'étude de la mobilité de saut dans les matériaux organiques a été initiée par BäSSLer et al. dans le cadre du GDM (Gaussian Disorder Model).[21] On se propose de suivre un porteur de charge lors de son mouvement par sauts entre les molécules d'un semi-conducteur organique, sous l'effet d'un champ électrique uniforme F On va utiliser, pour simplifier, la fréquence de saut de Miller-Abrahams donnée dans l'Eq(III.8) dans le cadre du modèle du désordre Gaussien (GDM).

Dans cette section, nous décrivons les détails de simulation pour le calcul de la mobilité dans un désordre semi-conducteur organique (polymère conjugué), Le matériau est considéré comme un réseau cubique simple de $L_x \times L_y \times L_z$ et ($L_x = L_y = L_z$) sites d'énergie E_i (en réaliste des segments conjugués), Avec L_x, L_y et L_z la taille du réseau sur les trois directions \vec{e}_x , \vec{e}_y et \vec{e}_z respectivement des conditions aux limites périodiques (cycliques) assurent une étendue virtuelle plus réaliste à l'échantillon voir (Figure III.7), La distance inter-site est donnée par a dans notre modèle on néglige la fluctuation dans la distance entre les sites (désordre de position) c.-à-d. la distance entre les sites est constant, le désordre en énergie (fluctuation dans les énergies de sites) sont présents dans ce modèle par la distribution des énergies des états localisés de Gaussienne l'eq (III,13).

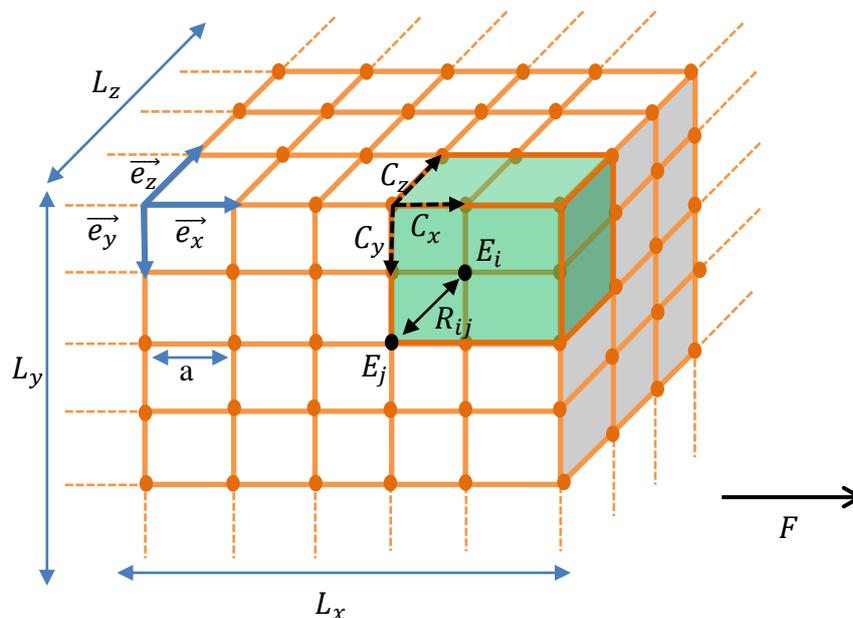


Figure III.7 : Le modèle de distribution des sites énergies (segments conjugués) dans un polymère conjugué (l'échantillon).

Le champ électrique uniforme F est appliqué selon la direction \vec{e}_x , Nous supposons que le déplacement des porteurs de charge s'effectue par des sauts entre les segments conjugués ou par notion d'énergie (entre les états localisés dans le gap), le taux de transfert de (électrons ou trou) de son site initial i à un site final j compris à l'intérieur d'un cube de saut calculé par le saut de Miller-Abrahams de la forme :

$$w_{ij}^{i \neq j} = v_0 \exp(-2\alpha R_{ij}) \begin{cases} \exp\left[\frac{-E_j + E_i + eFR_{ij,x}}{k_b T}\right] & \text{si } E_j > E_i + eFR_{ij,x} \\ 1 & \text{si } E_j \leq E_i + eFR_{ij,x} \end{cases} \quad (\text{III.18})$$

Ou v_0 est une fréquence d'essai (fréquence des phonons) et α est l'inverse de la longueur de localisation des fonctions d'onde, $R_{ij} \equiv a|i - j|$ la distance entre les sites i et j , E_i et E_j l'énergie de site i et j respectivement, e La valeur de charge élémentaire, $eFR_{ij} \equiv eFa|i_x - j_y|$ l'énergie de contribution d'un champ électrique appliqué sur la direction \vec{e}_x , T temperature et k_b constante de boltzmann.

Dans ce modèle, la distribution des énergies des états localisés peut être rapprochée par une fonction Gaussienne.

$$g(E) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma a^3} \exp\left(-\frac{(E)^2}{2\sigma^2}\right) \quad (\text{III.19})$$

On détermine le cube de saut par la possibilité de saut d'un porteur de charge jusqu'au (C_x, C_y, C_z) ème site à partir de sa position initiale sur la direction \vec{e}_x , \vec{e}_y et \vec{e}_z respectivement donc la taille de cube saut égale $(2C_x + 1, 2C_y + 1, 2C_z + 1)$.

Plus précisément l'algorithme est comme suit :

1. Soit t le temps absolu de la simulation et t_i le temps "privé" de la particule i . Ce dernier est initialisé à zéro lorsque la particule arrive pour la première fois au site i , et avance quand la particule ne saute pas. Donc initialement $t_0 = 0$ pour toutes les N particules dans le système.
2. Calculer le décalage des énergies des sites se trouvant dans le cube de saut $(2C_x + 1, 2C_y + 1, 2C_z + 1)$ autour de chaque particule $\Delta E = E_j - E_i - eFR_{ij,x}$.
3. Calculer les fréquences w_{ij} de saut vers chaque site du cube de saut par l'éq (III.18).
4. Calculer la probabilité de saut vers chaque site du cube de saut :

$$P_{ij} = \frac{w_{ij}}{\sum_{k=1}^{N_s} w_{ik}} \quad \text{Avec} \quad N_s = (2C_x + 1) \times (2C_y + 1) \times (2C_z + 1) - 1 \quad (\text{III.20})$$

5. Déduire le temps de séjour t_{dwell}^i le temps passé par la particule sur le site i avant de sauter vers un autre site j :

$$t_{\text{dwell}}^i = \left(\sum_{k=1}^{N_s} w_{ik} \right)^{-1} + t_0 \quad (\text{III.21})$$

6. Pour sélectionner le site choisi par la particule pour sauter, on fait appel à la procédure d'échantillonnage de Monte Carlo (MC). D'abord on prend un intervalle de longueur unité subdivisé en N_s sous-intervalle de longueurs P_{ij} . En tirant un nombre aléatoire entre 0 et 1 d'une distribution uniforme on sélectionne le site k si le nombre aléatoire est entre le point S_k et S_{k-1} de l'intervalle ci-dessus avec $S_0 = 0$ et $S_k = \sum_{k=1}^{N_s} P_{ik}$ voir (Figure III.8).

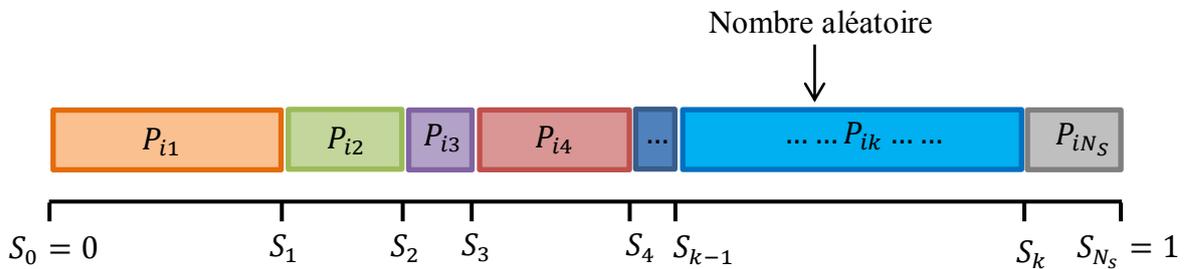


Figure III.8 : La procédure d'échantillonnage de Monte Carlo (MC).

7. Calculer la distance d_x entre site initiale et nouveau site qui choisit par la particule pour sauter, si x_i et x_j les coordonnées des sites i et j respectivement sur l'axe de champ électrique la distance égale :

$$d = (x_i - x_j)a + d_0 \quad (\text{III.22})$$

d_i : Distance initiale avant le saut $d_0 = 0$

8. En répétant les étapes ci-dessus jusqu'à la distance d égale L le parcours de saut (la longueur de parcours donnée comme paramètre de simulation).
9. Le temps t au bout duquel la particule parcourt toute cette longueur L est la somme des temps de séjour passés sur chaque site visité par la particule durant son mouvement.
10. Finalement on calcule la mobilité par l'expression (définition de la mobilité) suivant :

$$\mu = \frac{\langle v \rangle}{F} \quad \text{Avec} \quad \langle v \rangle = \frac{L}{t} \quad (\text{III.23})$$

III.6.3 : Organigramme de l'algorithme

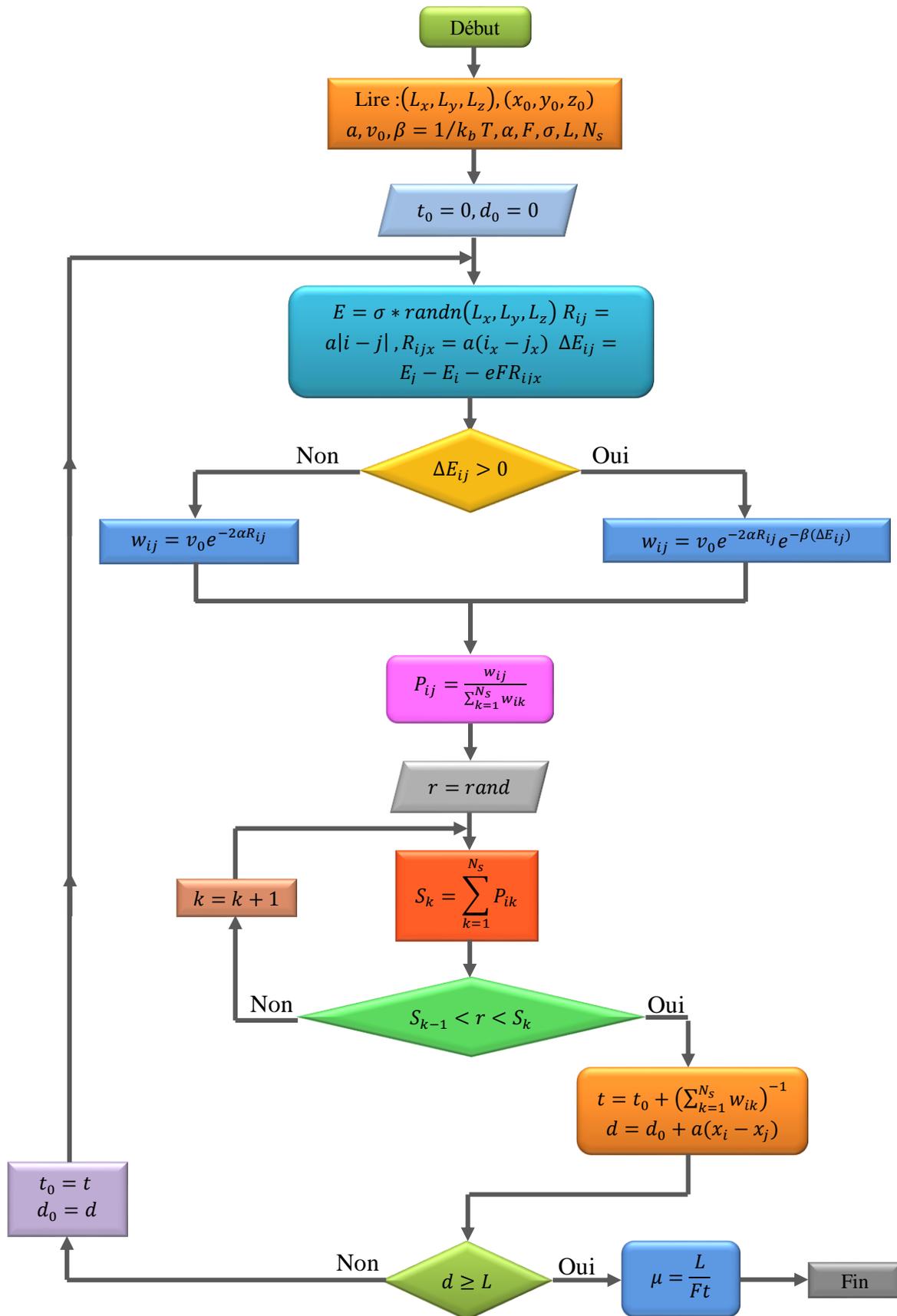


Figure III.9 : Organigramme de l'algorithme de Monte Carlo Cinétique (MCC).

III.7 : Résultats de simulation et interprétation

III.7.1 : Initialisation et optimisation des paramètres

Pour la simulation plus proche de la réalité on prendra des paramètres et des valeurs réelles tirées des expériences de Tanase et al [22], Dans toute la simulation, nous avons utilisé les paramètres et les grandeurs suivantes :

- Les paramètres de réseau pour les systèmes 2D et 3D, $a = 10\text{\AA}$, et $\alpha = 1 [\text{\AA}]^{-1}$, avec $L_x = L_y = L_z = 100$.
- Pour la densité d'états gaussienne Où N_t est la densité des molécules E l'énergie de l'état, E_0 le centre de la gaussienne, la variance de la distribution égale $\sigma = 90 \text{ meV}$, et le centre de la gaussienne $E_0 = 0 \text{ meV}$, avec densité totale $N_t = 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ (Figure III.10).
- La fréquence des phonons est, $\nu_0 = 10^{12} \text{ s}^{-1}$.
- Les paramètres de cube de saut sont égaux $C_x = C_y = C_z = 3$ pour un réseau 3D, donc on calcule la fréquence de saut du porteur de charge de son site initial i à un site final j compris à l'intérieur d'un cube de côté égal à 6 sites c-à-d la particule peut sauter jusqu'au troisième site à partir de sa position initiale, et $N_s = 342$ sites de saut et avec la distance maximale de saut $3\sqrt{3}a$.
- Pour définir la valeur L (la longueur de parcours de saut) nous calculons la mobilité pour différents valeur de L et nous avons fixé la meilleure valeur si la mobilité est stable voir (Figure III.11), Nous trouvons $= 10^5 a$.
- L'intervalle de champ électrique applique F comprises entre 10^4 V/cm et 10^7 V/cm avec la variation de température entre $kT = 15 - 60 \text{ meV}$.

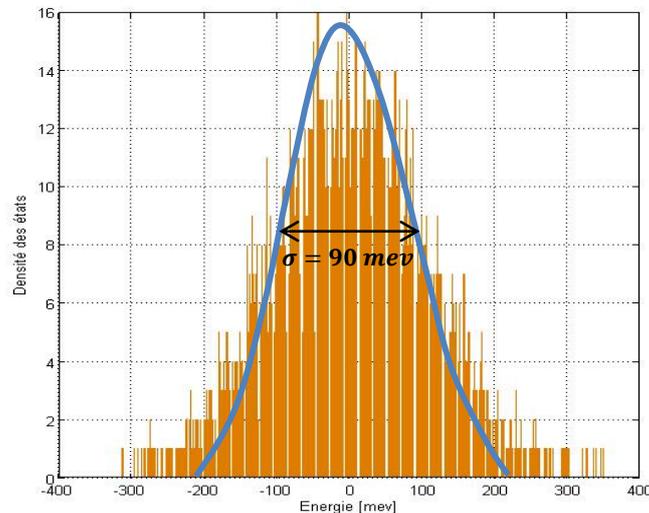


Figure III.10: Densité d'états gaussienne de centre $E_0 = 0 \text{ meV}$ avec la variance de la distribution égale $\sigma = 90 \text{ meV}$.

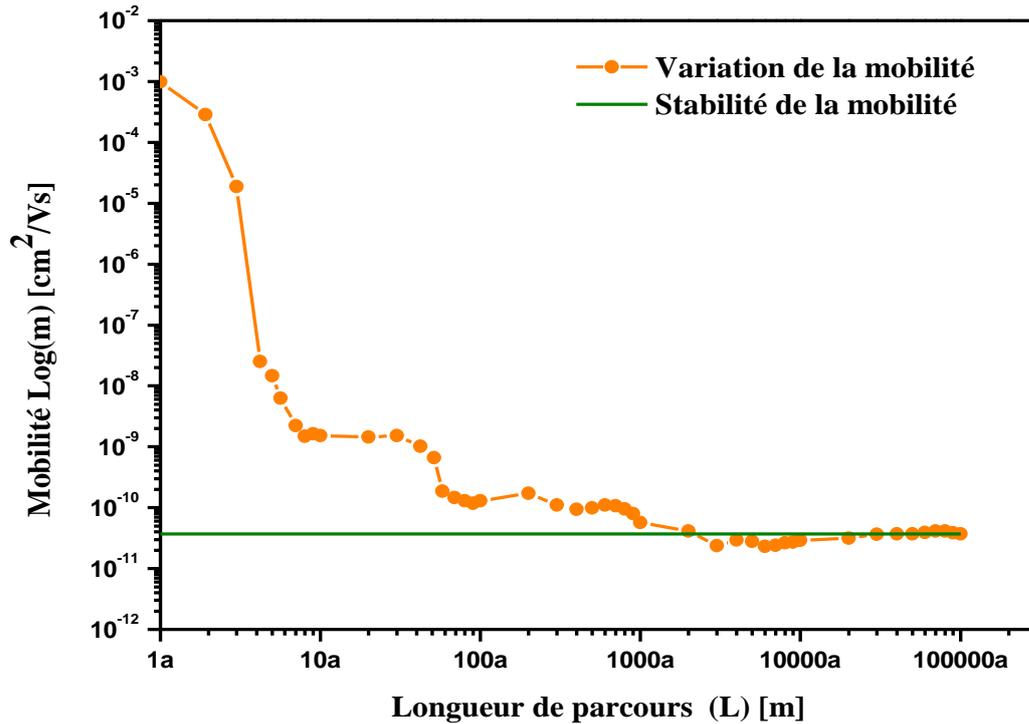


Figure III.11 : Optimisation de la longueur de parcours pour la simulation.

III.7.2 : La dépendance de la mobilité au champ (L'effet de la température)

Dans ce travail nous étudions l'influence de température et du champ électrique sur la mobilité dans le régime de faible concentration pour la densité d'état gaussienne on trouve les résultats qui sont représentés sur les figures ci-dessous (Figure III.12) et (Figure III.13).

Les courbes obtenues dans la figure (III.12) donnent les caractéristiques suivantes :

- Le régime de champ faible ($10^4 - 10^5 \text{ V/cm}$) : Pour le champ électrique faible on remarque que la dépendance de la mobilité en fonction du champ $\text{Log}(\mu) \propto F$ est presque linéaire et constante, dans ce régime on peut dire que l'influence du champ sur le taux de transport est négligeable, donc le mouvement des porteurs de charge peut se faire dans toutes les directions (sauts aléatoires irréguliers) et les porteurs de charge sautent autour des sites les plus proches, donc leur vitesse est très faible.
- Le régime de champ fort ($10^5 - 5 \times 10^6 \text{ V/cm}$) : Quand le champ électrique augmente la dépendance de la mobilité en fonction du champ $\text{Log}(\mu) \propto F$ est élevée et on obtient dans ce régime une dépendance linéaire croissante et on remarque que l'augmentation de la mobilité dans ce cas est due au fait que le mouvement des porteurs de charge devient dirigé dans la direction du champ, donc l'influence du champ sur la différence d'énergie entre les sites est remarquable et le saut le plus probable de ces porteurs ne serait pas entre les sites les plus proches.

voisins mais on peut sauter sur des sites plus proches du point de vue énergétique. Dans ce régime le chemin des porteurs de charge devient essentiellement unidimensionnel selon la direction du champ appliqué [23]. Ainsi, les modèles de transport à une dimension peuvent être appliqués uniquement au cas des champs élevés [24,25,26].

- Le régime de saturation ($5 \times 10^6 - 10^7 \text{ V/cm}$) : les courbes se confondent et diminuent linéairement quand le champ augmente et la mobilité ne montre aucune dépendance en température. Cet effet est dû à la saturation de la vitesse des porteurs de charges. Aux températures élevées, $kT = 35 - 60 \text{ meV}$, la mobilité devient presque, indépendante du champ et aux températures très élevées la mobilité diminue avec l'augmentation du champ électrique.

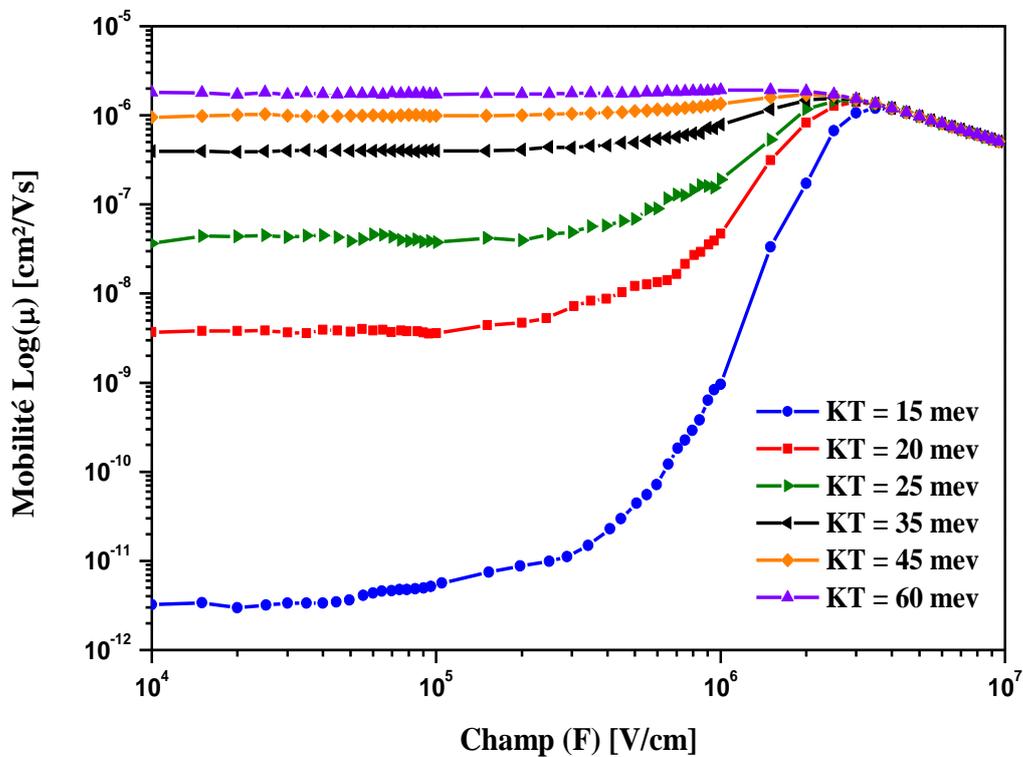


Figure III.12 : La mobilité en fonction du champ électrique pour une densité d'états Gaussienne et différentes températures.

Aux basses températures $kT = 15 - 25 \text{ meV}$ l'application d'un champ électrique diminue la différence d'énergie entre les sites dans la direction du champ appliqué, impliquant une augmentation de la probabilité de saut. Cet effet est évidemment plus significatif à faible concentration, à basses températures où les sauts activés thermiquement entre les sites voisins sont fortement réduits ou supprimés. L'application d'un champ électrique induit une diminution

des barrières de potentiel dans la direction du champ, conduisant à une forte dépendance en champ.

Sur la figure (III.13) la mobilité $\text{Log}(\mu)$ est tracé en fonction de \sqrt{F} , dans le domaine de champ électrique, $10^5 - 10^6 \text{ V/cm}$, et pour des concentrations faibles, la dépendance de la mobilité au champ peut être approximée par la loi Poole-Frenkel, dans le domaine de champ considéré dans les études expérimentales. Ce modèle prévoit une dépendance en champ similaire à la loi de Poole-Frenkel uniquement dans un intervalle de champ restreint. Expérimentalement la loi de Poole-Frenkel est observée dans le domaine des champs faibles. Cette difficulté est largement dépassée si on prend en compte le fait que les énergies des molécules qui forment une distribution Gaussienne sont des variables corrélées.

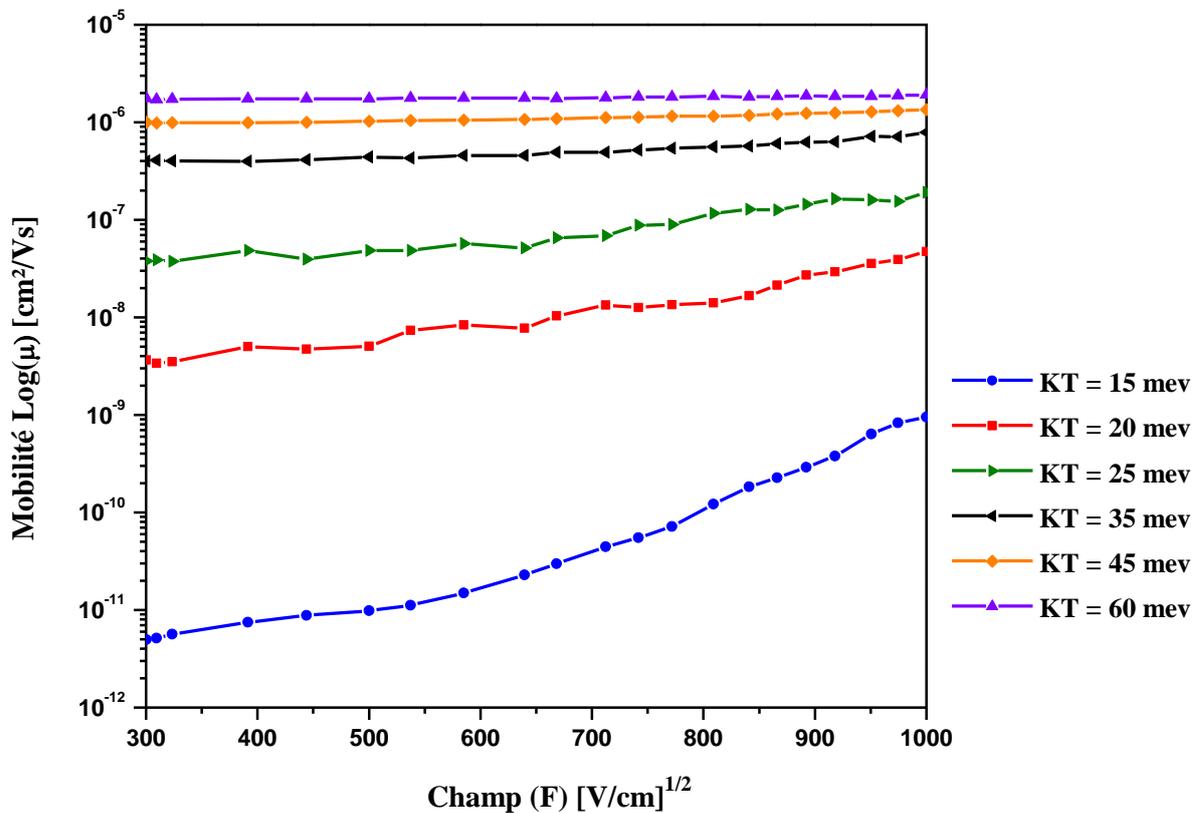


Figure III.13 : Représentation de la mobilité $\text{log} \mu$ en fonction de \sqrt{E} , pour des concentrations faibles.

III.7.2 : La dépendance de la mobilité en température (L'effet de champ)

Une autre caractéristique mise en évidence dans de nombreux matériaux semi-conducteurs organiques est la dépendance en température de la mobilité. Elle peut être mise en évidence par

un tracé de type Arrhenius. Les figures (III.14) et (III.15) représentent, $\text{Log}(\mu)$, en fonction de $1/kT$ et $1/(kT)^2$ respectivement, pour une densité d'états Gaussienne

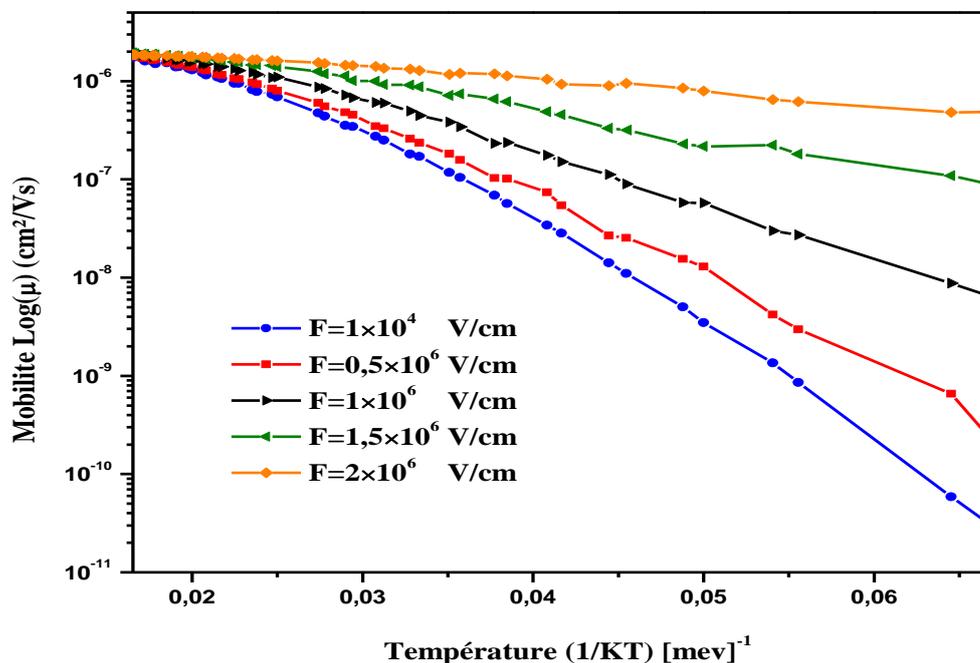


Figure III.14 : Dépendance de la mobilité, $\text{Log}(\mu)$ en fonction de, $1/kT$, pour une densité d'états Gaussienne.

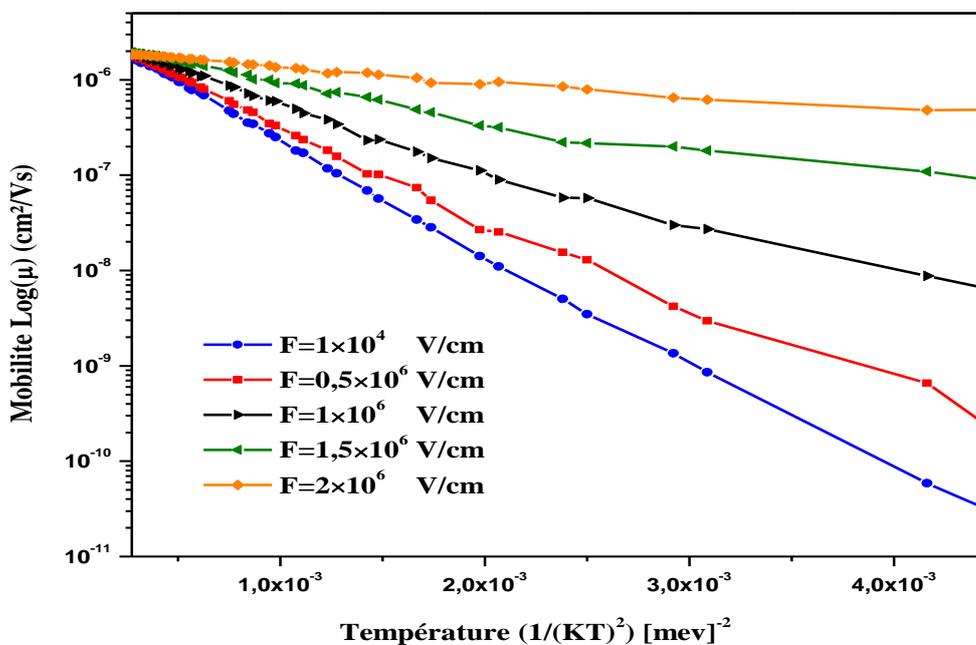


Figure III.15 : Dépendance de la mobilité, $\text{Log}(\mu)$ en fonction de, $1/(kT)^2$, pour une densité d'états Gaussienne.

La figure (III.14) montre que les valeurs déterminées de la mobilité deviennent également des prévisions d'un type simple d'activation thermique de type Arrhenius $\text{Log}(\mu) \propto 1/kT$, à basse température (15 – 35 meV) les figures (III.14 ,III.15) sont représentent une transition d'un transport non-dispersif à un transport dispersif dans cette région on remarque que une augmentation sur la pente $\partial\mu/\partial F$ de la dépendance de la mobilité au champ, mais quand le température augmente la mobilité ne montre aucune dépendance en champ électrique et on observer une diminution sur la pente $\partial\mu/\partial F$ de la dépendance de la mobilité au champ.

Les courbes représentent sur les figures (III.14 ,III.15) dans ce travail de la dépendance de la mobilité en température presque similaire aux celles obtenues par la technique de TOF, la dépendance linéaire est apparente. Dans la figure (III.15) figure , la mobilité est tracée dans une échelle logarithmique en fonction de $1/(kT)^2$. Cette dépendance de la mobilité, d'abord suggérée par Bäessler et al. [21,27], est généralement attribuée en littérature à la présence d'un désordre Gaussien, la dépendance de la mobilité en température dans ce cas ne suit pas le comportement d'Arrhenius mais suit la relation $\mu \propto \exp[-const. (\sigma/kT)^2]$.

III.8 : Conclusion

En vue d'étudier le transport électronique dans les polymères conjugués et d'examiner la dépendance de la mobilité, en température et en champ électrique appliqué pour une densité d'état gaussienne (DOS), nous avons simulé un modèle de transport de charge dans le cas d'un système désordonné à 3D par la méthode de simulation Monté Carlo. En utilisant des paramètres réalistes pris des expériences de Tanase et al. [22], caractérisant les polymères conjugués. Nous avons obtenu les résultats suivants:

a) La dépendance en champ (L'effet de la température): Nous avons discuté l'effet de la température sur la dépendance de la mobilité en champ, dans cas de concentration faible et pour densité d'état DOS gaussienne la dépendance en champ qui représenté sur les figures (III.12 ,III 13) On distingue alors trois régimes de champ:

- *Régime des champs faibles*: Caractérisé par une dépendance, due au mouvement des porteurs de charge qui peut se faire dans toutes les directions, L'effet de la température qui n'a pas de direction domine l'effet dirigé du champ électrique appliqué.

- *Régime des champs forts* : Dans ce régime l'effet du champ devient important, et certains chemins conducteurs seront coupés. Les sauts seront dirigés selon le demi-espace autorisé par le champ. L'effet du champ est très supérieur à l'effet thermique. Le mouvement

électronique devient unidimensionnel selon la direction du champ, ce qui se reflète sur la dépendance en champ de la mobilité qui devient de type Poole-Frenkel,

-*Régime des saturations*: Dans ce cas la mobilité ne montre aucune dépendance en champ, et à températures très élevées la mobilité diminue quand le champ augmente.

b) Dépendance en température (L'effet de champ): La dépendance de la mobilité en température dans les polymères conjugués pour la concentration faible et dans densité d'état DOS gaussienne la dépendance généralement admise $\mu \propto \exp[-const. (\sigma/kT)^2]$.

Références

- [1] J.H. Burroughes, D.D.C. Bradley, A.R. Brown, R.N. Marks, K. Mackay, R.H. Friend, P.L. Burn, et A.B. Holmes, *Nature* 347 (1990) 359.
- [2] C. Kittel, *Introduction to solid state physics*, 7th Ed., John Wiley et Son, Inc.(1996).
- [3] N.F. Mott, *J. Non-Cryst. Solids* 1, 1 (1968); *Phil. Mag.* 19, 835 (1969).
- [4] E.M. Conwell, *Phys. Rev.* 103, 51 (1956).
- [5] T.G. Castner, in M. Pollak et B.I. Shklovskii (eds), *Hopping Transport in Solids* (North-Holland, Amsterdam, 1991), p.1.
- [6] N. F. Mott et W. D. Twose, *Advances in Physics* 10, 107 (1961).
- [7] T. Kasuya, et S. Koide, *Journal of physical Society of Japan*, 13,1287,(1958).
- [8] A. Miller et E. Abrahams, *Phys. Rev.* 120, 745 (1960).
- [9] H. Overhof, *Festkörperprobleme*, 16, 239, (1976) ,P. N. Butcher, *Crystalline*.
- [10] N.F. Mott, *Phil. Mag.*,19,835,1969.
- [11] B. G. Bagley, *Sol. Stat. Comm.* 8, 345 (1970).
- [12] H. Bässler, *Phys. Stat. Sol. B* 175, 15 (1993).
- [13] K. D. Rockwitz, H. Bässler, *Chem. Phys.* 70, 307 (1982).
- [14] M. Pope and C. E. Swenberg, *Electronic Processes in Organic Crystals and Poly-mers*, 2nd ed., Oxford University Press, New York, 1999, pp. 708.
- [15] P. E. Parris, D. H. Dunlap, et V. M. Kenkre, *Phys. Stat. Sol. B* 218, 47 (2000).
- [16] R. M. Hill, *Philos. Mag.* 23, 59 (1971).
- [17] Wang, S.; Kiersnowski, A. Microstructure evolution and device performance in solution-processed polymeric field-effect transistors: The key role of the first monolayer. *J. Am. Chem. Soc.* 2012, 134, 4015–4018.
- [18] Nicholas Metropolis, « *The Beginning of the Monte Carlo Method* », *Los Alamos Science*, n° 15, 1987, p. 125-130
- [19] Nicholas Metropolis et Stanislaw Ulam, « *The Monte Carlo Method* », *Journal of the American Statistical Association*, vol. 44, n° 247, septembre 1949, p. 335-341
- [20] Hocine Houili thèse no : 3631 pour l'obtention du grade de docteur 2006 USTHB.
- [21] H. Bässler, *Phys. Stat. Sol. B* 175, 15 (1993).
- [22] C. Tanase, E.J. Meijer, P.W.M. Blom, et D.M. de Leeuw, *Phys. Rev. Lett.* 91, 216601 (2003).
- [23] D. Bourbie, N. Ikrelf, K. Driss-Khodja, et P. Nedellec, *Phys. Rev. B* 75, 184204 (2007).

- [24] S. V. Novikov, D. H. Dunlap, V. M. Kenkre, P. E. Parris, et A. V. Vannikov, Phys. Rev. Lett 81, 4472-4475 (1998).
- [25] Z. G. Yu, D. L. Smith, A. Saxena, R. L. Martin, et A. R. Bishop, Phys. Rev B, VOLUME 63, 085202 (2001).
- [26] I. Bleyl, C. Erdelen, H. W. Schmidt, et D. Haare
- [27] L. Pautmaier, R. Richert, H. Bäassler, Synth. Met 37, 271 (1990).

Conclusion générale

Dans ce travail nous avons étudié la mobilité électronique dans les semi-conducteurs organique come les polymères conjugués, et décrire du modèle de transport de charge dans les systèmes désordonnés, Nous avons élaboré un code de simulation de Monte Carlo en Matlab qui nous a permis de manipuler des systèmes à trois dimensions. Nous avons étudié la dépendance de la mobilité en champ électrique et en température pour concentration faible en utilisant la forme DOS densité d'état gaussienne.

Nous avons étudié en premier la dépendance de la mobilité en champ électrique appliqué, nous avons trouvé que l'effet du champ sur la mobilité dépend de la température selon l'intensité du champ électrique appliqué, on distingue trois régimes : dans le régime de champ faible : nous avons une dépendance F où le mouvement des porteurs de charge peut se faire dans toutes les directions, la mobilité dépend fortement de la température et sa dépendance diminue avec l'augmentation de la température. Dans le second régime (régime des champs forts) où les sauts sont dirigés, nous avons trouvé une loi de type Poole-Frenkel, $\log(\mu) \propto \sqrt{F}$. Dans le régime des saturations, Dans ce cas la mobilité ne montre aucune dépendance en champ, et à températures très élevées la mobilité diminue quand le champ augmente.

Pour la dépendance de la mobilité en température, pour régime a concentration faible la mobilité est tracée dans une échelle logarithmique en fonction de $1/(kT)^2$ et on a retrouvé la dépendance généralement admise , $\mu \propto \exp[-const. (\sigma/kT)^2]$.

ملخص :

استخدام مواد البلاستيك و اشباه النواقل العضوية من اجل الصناعة الالكترونية الضوئية غير مكلفة هو مشروع صناعي يهتم به " مجتمع المعلومات " في اوائل القرن 21. تظهر هذه التطبيقات بشكل واضح في مجال الشاشات المسطحة المرنة (استخدام صمامات الباعثة للضوء العضوية) والترانزستورات عضوية للمصفوفات النشطة و الخلايا الشمسية العضوية واجهزة الاستشعار. في جميع هذه التطبيقات لا بد من فهم واستنتاج قوانين التي تحدد انتقال الشحنات في هذه المواد. اشباه الموصلات العضوية هي مواد غير متبلورة تستخدم في الاساس لصناعة الصمامات, فهي تتميز بكثافة مستويات طاقة غير مرتبة تكون في العموم على شكل توزيع الغاوسي, حيث يكون انتقال الشحنات بالقفز من جزيء الى جزيء اخر في هذه الكثافة. الهدف من هذه المذكرة هو وصف نموذج لانتقال الشحنات في الانظمة الغير مرتبة مثل البوليمرات مترافقة وتحديد اعتماد حركية الكترولونات في الظروف الخارجية وخاصة الحقل الكهربائي ودرجة الحرارة من اجل تركيز الكروني منخفض مع حساب الحركية بدلالة الحقل الكهربائي ودرجة الحرارة باستخدام شكل الغاوسي (كثافة مستويات طاقة) حيث نقوم بنمذجة هذه العمليات من خلال المحاكاة الرقمية لمونتي كارلو في نظام ثلاثي الابعاد.

الكلمات دالة : اشباه النواقل العضوية, صمامات الباعثة للضوء العضوية, انتقال بالقفز, والترانزستورات عضوية, المحاكاة الرقمية, مونتي كارلو .

Résumé :

Utiliser des matières plastiques et semi-conductrices organiques pour faire de l'optoélectronique à bon marché, est un projet industriel qui intéresse la "Société de l'Information" de ce début du 21^{ème} siècle. Des applications plus concrètes ont déjà été envisagées dans le domaine des écrans plats souples (en utilisant des diodes électroluminescentes organiques), des transistors pour matrices actives organiques, des cellules solaires organiques et des capteurs. Dans toutes ces applications il est essentiel de comprendre et déduire les lois qui déterminent le transport des charges dans ces matériaux, ce sont les semi-conducteurs organiques amorphes qui sont principalement utilisés pour la fabrication des diodes. Ils sont caractérisés par une densité d'état désordonnée qu'on prend en général de forme Gaussienne. Le transport de charges s'effectue donc par saut d'une molécule à une molécule dans cette densité d'états, Le but de cette mémoire est description du modèle de transport de charge dans un système désordonné comme les polymères conjugués et déterminer la dépendance de la mobilité aux conditions externes données, en particulier le champ électrique, la température pour la concentration électronique très faible. Nous avons calculé la mobilité en fonction du champ et la température en utilisant la forme du DOS (densité d'états) Gaussienne Nous avons modélisé ces processus à travers une simulation numérique de Monte Carlo à 3D.

Mots-clés : Semi-conducteur organique, diode organique électroluminescente, transport par saut, transistor organique à effet de champ, désordre énergétique, simulation numérique, monté carlo.

Abstract:

Using plastics and Organic semiconductor to make optoelectronic devices at low cost is a project in industry that is of great interest to the "Information Community" of this beginning of the 21st century. Some applications of this technology have already been realized including flexible flat-panel displays made with organic light-emitting diodes, organic transistors for active matrices, organic solar cells and sensors, In all these applications it is essential to deduce and understand the laws that determine the charge transport in these materials. Amorphous organic semiconductors are mainly used for the fabrication of organic diodes. They are characterized by an energetically disordered density of states that is assumed to be Gaussian. The transport of charges in these materials occurs via hopping from one molecule to another in this density of states. The goal of this memoir is description of the charge transport model in a disordered system as conjugated polymers and determine the dependence of the mobility to external conditions, especially the electric field and the temperature for the low electron concentration, Then we calculate the mobility function of field and temperature by using the form of DOS (density of states) Gaussian We studied these processes through a 3D Monte Carlo simulation.

Key words: Organic semiconductor, organic light-emitting diode, hopping transport, energetic disorder, field-effect transistor, numerical simulation, the Monte Carlo.

